

Messsysteme für Sauerstoff-Sensoren auf Basis von Festkörperelektrolyten

Von der Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik und Geodäsie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Dipl.-Phys. Richard Kastelik

aus Tichau

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Stefanos Fasoulas

Mitberichter: Prof. Dr. Jürgen Wöllenstein

Tag der mündlichen Prüfung: 10.06.2020

Institut für Raumfahrtsysteme
Universität Stuttgart

2020

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	5
Kurzfassung	13
Abstract	14
1. Einleitung	15
1.1. Anwendungsgebiete von miniaturisierten O ₂ -Sensoren auf Festkörperelektrolytbasis	15
1.2. Sensorentwicklung der AG Sensorik	16
1.3. Potential für Industrieanwendungen als <i>Spin-Off</i>	17
1.4. Stand der Technik der VacuSen im Jahr 2013	18
1.5. Zielsetzung dieser Arbeit	19
1.6. Potential einer neuen Sensorgeneration für die Raumfahrt	20
2. Theorie zur Sensor- und Regelungstechnik	21
2.1. Grundlagen der Sensorik und Messdatennutzung	21
2.2. Beschreibung von Sensoren als lineare dynamische Systeme	23
2.3. Regelungstechnische Grundlagen	27
3. Grundlagen der elektrochemischen Festkörperelektrolytsensorik von Gasen	31
3.1. Elektrochemische Grundgleichungen	31
3.2. Aufbau und Funktion von O ₂ -Festkörperelektrolytsensoren	32
3.3. Eigenschaften von Festkörperelektrolyten	40
3.4. Sensorelektroden zur Detektion von O ₂	44
3.5. Widerstandsbasierte Temperaturmessung des Sensorheizers	45
4. Untersuchte Methoden zur Sensorherstellung	47
4.1. Sensorfertigung über ein Siebdruckverfahren	47
4.2. Sensorfertigung mittels Inkjetdruck	49
4.3. Sensorfertigung mithilfe eines Photolithographie-PVD-Verfahrens	51
5. Methodik und erste Ergebnisse	53
5.1. Versuchsaufbau und Messmethodik	53
5.2. Sensorcharakteristik bei der Druckstufenfahrt	56
5.3. Fertigungsbedingte Streuung der Sensorcharakteristik	61
5.4. Untersuchung ausgewählter Sensorvarianten geringer Drift	65
5.5. Charakteristische Morphologie der Siebdruck-Sensoren	68
5.6. Überarbeitung der Sensorgeometrie	72
6. Entwicklung eines Laborsystems zur Sensorcharakterisierung	75
6.1. Vorüberlegungen zur Neuentwicklung eines Messsystems	75
6.2. Automatisierung des Messlabors	76

6.3. Entwicklung eines Gesamtdruckreglers	79
6.4. Entwicklung einer flexiblen Sensorkontaktierung	90
7. Entwicklung einer Sensor-Laborelektronik	93
7.1. Grundprinzip der neuen Sensor-Laborelektronik	93
7.2. Programmierung des FPGA-Chips	96
7.3. Entwicklung eines Clientprogramms für den Mess-PC	114
7.4. Verifikation und Kalibrierung der neuentwickelten Laborelektronik	120
8. Charakteristik der überarbeiteten Sensorprototypen	127
8.1. Stabilisierung von bestehenden Siebdruck-Sensoren	127
8.2. Untersuchung der optimierten Siebdruck-Sensoren	136
8.3. Untersuchung der überarbeiteten Sensorgeneration	141
8.4. Untersuchung von PVD-Sensor-Prototypen	150
9. Elektrochemische Untersuchungen	161
9.1. Ansprechzeit in Abhängigkeit von der Sensorparametrierung	161
9.2. Strom-Spannungscharakteristik	165
9.3. Untersuchungen mittels Cyclovoltammetrie	169
9.4. Impedanzspektroskopische Untersuchungen	172
9.5. Diskussion der Charakterisierungsergebnisse	180
10. Festkörperelektrolytsensoren mittels Inkjet-Rapid-Prototyping	181
10.1. Stand der Technik zu Beginn der Arbeit	181
10.2. Verfahrenstechnische Fortschritte beim Inkjetdruck	182
10.3. Messungen mit Inkjet-Sensorelementen	184
10.4. Entwicklung eines Druckverfahrens zur verteilten Druckpunktplatzierung	186
11. Zusammenfassung und Ausblick	199
11.1. Zusammenfassung	199
11.2. Ausblick	201
Literaturverzeichnis	203
A. Anhang	215
A.1. EDX-Oberflächenmapping bei VacuSen	215
A.2. Neuaufbau der atmosphärischen Sensorcharakterisierung	216
A.3. Tabellen und Abbildungen	222
B. Danksagung	229

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

10YSZ	Mit 10 % _{mol} stabilisiertes YSZ
8YSZ	Mit 8 % _{mol} stabilisiertes YSZ
AC	Wechselstrom bzw. Wechselspannung (<i>engl. Alternating Current</i>)
CAD	Computergestützte Konstruktion (<i>engl. Computer Aided Design</i>)
Cermet	Kompositmaterial aus Keramik und Metall (<i>engl. Ceramic Metal</i>)
cRIO	Modulares Steckkarten-System für eine FPGA-gestützte Signalerfassung
CV	Cyclovoltammetrie
DC	Gleichstrom bzw. Gleichspannung (<i>engl. Direct Current</i>)
DL	Durchlicht / Durchlichtmikroskopie
DoD	Tropfenausstoß beim Tintenstrahldruck nur nach Bedarf (<i>engl. Drop on Demand</i>)
DS	Deckschicht
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMK	Elektromotorische Kraft
ESA	Europäische Raumfahrtagentur (<i>engl. European Space Agency</i>)
FES	Festkörperelektrolytsensoren
FPGA	Feldprogrammierbarer Logikchip (<i>engl. Field Programmable Gate Array</i>)
HDL	Programmiersprache für FPGAs (<i>engl. Hardware Description Language</i>)
HV	Hochvakuum
ILR	Institut für Luft- und Raumfahrt – Technische Universität Dresden
IRS	Institut für Raumfahrtsysteme – Universität Stuttgart
ISS	Internationale Raumstation (<i>engl. International Space Station</i>)
MFC	Massenflussregler (<i>engl. Mass Flow Controller</i>)
OPC	Datenübertragungsstandard der Automatisierung (<i>OLE for Process Control</i>)
PEEK	Polyetheretherketon
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (Sputtern) (<i>engl. Physical Vapor Deposition</i>)
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
SD	Siebdruck

SNR	Verhältnis von Signal zu Rauschen (<i>engl. Signal to Noise Ratio</i>)
SoC	Integrierter Systemschaltkreis (<i>engl. System on a Chip</i>)
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
TPB	Dreiphasengrenze (<i>engl. Three/Triple Phase Boundary</i>)
UHV	Ultrahochvakuum
UML	Unified Modelling Language
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid (<i>engl. Yttria Stabilized Zirconia</i>)

Chemische Symbole

Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
Bi ₂ O ₃	Bismutoxid
Ca	Calcium
Ce	Cerium
CeO	Ceriumoxid
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CuBe	Kupfer-Beryllium-Bronze
e ⁻	Elektron
H ₂ O	Wasser
La	Lanthan
Mg	Magnesium
NO _x	Stickoxide (chemisch variable Oxidationsstufe)
O	Atomarer Sauerstoff
O ₂	Molekularer Sauerstoff
O ²⁻	Zweifach ionisierter Sauerstoff
Pt	Platin
PtO ₂	Platinoxid
PtRh _x	Platin-Rhenium
Sc	Scandium
Si	Silizium
ThO ₂	Thoriumoxid
V _O ^{••}	Sauerstoff-Fehlstelle in VINK-KRÖGER-Notation
Y ₂ O ₃	Yttriumoxid
ZrO ₂	Zirkoniumdioxid

Theoretische Symbole der Mess- und Regelungstechnik

$g(t)$	Stoßantwort
$G(s)$	Übertragungsfunktion
$h(t)$	Sprungantwort
K	Sensitivität eines Sensors
$\mathcal{L}(x(t))$	LAPLACE-Transformation
\mathcal{L}^{-1}	Inverse LAPLACE-Transformation
t	Allgemeine Zeit
$u(t)$	Messgröße / Eingangssignal
u_0	Anfangswert
u_e	Endwert
$U(s)$	Transformiertes Eingangssignal
$w(t)$	Führungsgröße
$\mathbf{w}(t)$	Vektorwertige Zustandsfunktion eines Messsystems
$\mathbf{x}(t)$	Zustandsvektor des Messsystems
$y(t)$	Sensorsignal / Ausgangssignal
Δy	Messwertabweichung
Δy_{dyn}	Dynamische Messwertabweichung im Sensorbetrieb
$Y(s)$	Transformiertes Ausgangssignal
$\mathbf{z}(t)$	Störvektor der Messung
$\varepsilon(t)$	Regelabweichung
κ	Proportionalitätsfaktor für ein stationäres System
$\kappa_{\text{P,I,D}}$	Reglerverstärkungen
τ	Charakteristische Zeitkonstante
τ_t	Totzeit
$\tau_{\text{I,D}}$	Zeitkonstanten eines Reglers
v	Systemkonstante
ω_0	Eigenfrequenz eines ungedämpften Systems

Thermodynamische Größen

a_i	Konzentrationsaktivität der Komponente i
$a_{\text{Pt}}, b_{\text{Pt}}$	Empirisch bestimmte Koeffizienten für PT100-Elemente
c_i	Konzentration der Komponente i

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

D	Diffusionskoeffizient
E_A	Aktivierungsenergie
G	Freie Enthalpie (GIBBS-Potential)
H	Enthalpie
\mathbf{j}_t	Vektorielle Teilchenstromdichte
n	Teilchendichte (N/V)
N	Teilchenzahl
p	Allgemeiner Gasdruck
p_G	Gesamtdruck im Vakuumrezipienten
p_i	Partialdruck der Komponente i
p_{O_2}	Sauerstoff-Partialdruck (O_2) im Vakuumrezipienten
p_{Ref}	Sauerstoff-Partialdruck (O_2) eines bekannten Referenzvolumens
S	Entropie
T	Allgemeine thermodynamische Temperatur
T_S, ϑ_S	Elektrolytttemperatur
\mathcal{U}	Innere Energie
V	Allgemeines Volumen
β_S	Bruchteil der zur Signalbildung zur Verfügung stehenden Energie
γ_i	Aktivitätskoeffizient
δ_N	NERNSTsche Diffusionsschicht
μ	Chemisches Potential
$\tilde{\mu}$	Elektrochemisches Potential
μ_i^0	Standardpotential der Komponente i
ϑ	Celsiuskala der Temperatur

Elektrische Größen

A_L	Querschnittsfläche eines Leiters
B	Bandbreite
C	Kapazität
I	Allgemeiner elektrischer Strom
I_α	Stromamplitude
I_{eff}	Effektivwert des Stroms
j_0	Austauschstromdichte
j_{lim}	Limitierende Stromdichte

j_L	Elektrische Durchtrittsstromdichte
j_S	Elektrische Sensor-Stromdichte
l	Leiterlänge
L	Induktivität
n_i	Ladungsträgerkonzentration
P	Allgemeine Leistung
P_R	Leistung des thermischen Rauschens (NYQUIST-Rauschen)
P_S	Leistung des Sensorsignals
q_i	Ladung eines Ladungsträgers
R	Allgemeiner elektrischer Widerstand
$R_{LK,KP,LS}$	Modellierungswiderstände der Sensorheizung
t_{AE}	Übergangszeit von Ausgangs- zu Endzustand
u_i	Beweglichkeit der Ladungsträger
U	Allgemeine elektrische Spannung
U_0	Offsetspannung
U_α	Spannungsamplitude
U_{eff}	Effektivwert der Spannung
U_{Lim}	Spannungslimit des Konvergenz-Reglers
U_{N0}	Ideale NERNST-Spannung
U_N	Messbare NERNST-Spannung
U_T	Thermospannung
z_i	Anzahl der beteiligten Ladungsträger
Z	Impedanz
Z'	Realteil der Impedanz
Z''	Imaginärteil der Impedanz
η	Allgemeine Überspannung
η_Ω	Ohmsche Überspannung
η_L	Durchtrittsüberspannung
ρ	Spezifischer Widerstand
ϕ_{el}	Elektrisches Potential
σ_0	Temperaturunabhängiger Faktor der elektrischen Leitfähigkeit
σ_G	Elektrische Leitfähigkeit (Gesamt)
σ_{Ion}	Elektrische Leitfähigkeit (Ionen)
σ_n	Elektrische Leitfähigkeit (Elektronen)
σ_p	Elektrische Leitfähigkeit (Löcher)
ψ	Faktor der Potentialänderung der freien Enthalpie $\Delta\mathcal{G}$

Sensorspezifische Symbole

b	Kalibrierparameter der Potenzabhängigkeit von p_{O_2} von I_S
H_{2L}	Zweileiterheizungsgeometrie
H_{4L}	Vierleiterheizungsgeometrie
I_H	Heizstrom (Messwert)
I_S	Sensorstrom (Hauptmesssignal)
I_{S0}	Sensorstrom-Blindwert ohne angelegte Pumpspannung U_A
m	Kalibrierparameter für die Abhängigkeit von p_{O_2} von I_S
P_H	Heizleistung (berechneter Messwert basierend auf U_{4L} und I_H)
P_{Lim}	Obere Begrenzung der Heizleistung
R_0	Kaltwiderstand der Sensorheizung in Vierleitermessung bei 0°C (berechnete Größe aus Messung bei Raumtemperatur)
R_{4L}	Heizwiderstand (berechneter Messwert basierend auf U_{4L} und I_H)
R_H	Gesamtwiderstand der Sensorheizung (berechneter Messwert von U_H und I_H)
$\Delta\%R$	Reglerabweichung (Relativabweichung des Istwerts vom Sollwert bei R_H)
U_{4L}	Heizspannung (Messwert der Vierleitermessung)
U_A	Anodenspannung (Vorgabespannung)
U_H	Heizspannung (Rohwert-Vorgabe)
U_R	Referenzspannung (Messwert – mögliche Regelgröße)
ν_A	Anodenfrequenz (Kreisfrequenz)
ν_H	Heizfrequenz (Kreisfrequenz)

Versuchseinrichtungen

E_{O_2}	Modulare Elektrodenelektronik für den Betrieb von O_2 -Sensoren
H_{20}	Modulare Heizungselektronik für SD-Sensoren ($U_H \leq 20\text{ V}$)
H_{50}	Modulare Heizungselektronik für Inkjet- oder PVD-Sensoren ($U_H \leq 50\text{ V}$)
V_{100}	Versuchsstand mit FPGA-Laborelektronik
V_{160}	Langzeit-Versuchsstand

Messspezifische Symbole

CPE	Konstant-Phasen-Element (Impedanzspektroskopie)
\dot{N}_{MFC}	Massendurchfluss durch einen MFC (gemessen oder geregelt)
p_{G_S}	Sollwert des Gesamtdrucks im Vakuumrezipienten

$p_G \nearrow, \searrow$	Druckanstieg, Druckabfall
Q_{DMA}	Queue-Tiefe der DMA-basierten Datenübertragung vom FPGA zum PC
t_{90}	Zeit bis Annäherung an einen Endwert im Bereich $\pm 10\%$
t_{95}	Zeit bis Annäherung an einen Endwert im Bereich $\pm 5\%$
t_{99}	Zeit bis Annäherung an einen Endwert im Bereich $\pm 1\%$
t_{cFPGA}	Intervallzeit der FPGA-Zeitstempel auf dem FPGA
t_{cPC}	Intervallzeit der PC-Zeitstempel auf dem FPGA oder PC
t_{DMA}	Intervallzeit der DMA-basierten Datenübertragung vom FPGA zum PC
t_{M}	Messdauer
t_{P}	Parameterzeit – Zeitachse basierend auf der letzten Parameteränderung
t_{PC}	Intervallzeit der variablenbasierten Datenübertragung vom FPGA zum PC
t_{R}	Regelzeit – Zeitachse basierend auf Parameteränderung des Sollwerts R_{H}
t_{Z}	Zykluszeit – Zeitachse basierend auf dem grundlegenden Druckzyklus der Stufenfahrt
V_{MFC}	Relative Ventilöffnung des MFC in %
W	Warburelement (Impedanzspektroskopie)
ϑ_{Lab}	Raumtemperatur im Labor

Abstrakte Symbole der Signalverarbeitung

A_{R}	Rechteckfläche
z_{λ}	Wellenzahl
z_{P}	Punktanzahl
α_{sin}	Amplitude einer Sinusschwingung (Theorie/Simulation)
β_{St}	Breite einer Stufenapproximation
ν	Allgemeine Frequenz
ν_{T}	Abtastfrequenz
ν_{max}	Maximale zu messende Frequenz
ϕ_{sin}	Offset / Nullpunktverschiebung einer Sinusschwingung (Theorie/Simulation)

Symbole der Partikelsimulation

E_{M}	Energie eines METROPOLIS-Algorithmus
n_{iter}	Iterationszahl
$O(\cdot)$	Algorithmuskomplexitätsklasse (Ordnung)
r	Punktabstand
T_{M}	Modelltemperatur eines METROPOLIS-Algorithmus
t_{S}	Simulationsdauer

Physikalische Konstanten

e	Elementarladung eines Elektrons
F	FARADAY-Konstante
k_B	BOLTZMANN-Konstante
N_A	AVOGADRO-Konstante
\mathcal{R}	Universelle Gaskonstante

Hilfssymbole

$\%_{\text{mol}}$	Molarer Anteil
$\%_m$	Massenanteil
$\%_V$	Volumenanteil
Δ	Absolutabweichung
$\Delta\%$	Relativabweichung
\bar{x}	Arithmetischer Mittelwert von x
\hat{x}	Normierung des Einzelwerts von x auf den Mittelwert \bar{x}
$\sigma(x)$	Standardabweichung von x
$\sigma\%(x)$	Standardabweichung relativ zum Mittelwert \bar{x}

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit thematisiert die Entwicklung von Messsystemen für Sauerstoff-Sensoren auf Basis von Festkörperelektrolyten. Sowohl in der industriellen Fertigung von dünnen Schichten im PVD-Verfahren (*engl. Physical Vapour Deposition*) als auch in der Atmosphärenforschung werden Sensorsysteme für niedrige O₂-Partialdrücke unter $1 \cdot 10^{-3}$ mbar benötigt. Somit ergeben sich insbesondere in diesen Feldern Anwendungsmöglichkeiten für amperometrische Festkörperelektrolytsensoren (FES), die sich besonders durch schnelle Ansprechzeiten, eine kostengünstige Fertigung und eine geringe Systemmasse auszeichnen.

Ausgehend von den bestehenden amperometrischen O₂-Sensoren im Siebdruckverfahren wird zunächst die Problematik der Sensordrift sowie der Chargenstreuung der einzelnen Sensorelemente dargelegt, die gleichzeitig die Zielstellung definiert. Anschließend wird eine technische Lösung zur reproduzierbaren und zeitlich stabilen Messung des O₂-Partialdrucks gesucht. Hierzu wird der Ansatz der Überarbeitung von Sensorgeometrie und Schichtaufbau verfolgt. Einerseits erfolgt die Variation der Heizungsgeometrie zur genaueren Temperaturerfassung, andererseits das Hinzufügen einer zusätzlichen keramischen Schicht zur mechanischen Stabilisierung der Elektroden. Neben der grundlegenden Überarbeitung der Sensorgeometrie werden Schwächen des Siebdruckverfahrens aufgezeigt und ein Lösungsansatz in Form von zwei alternativen Fertigungsverfahren (PVD und Inkjet) verfolgt. Die alternativen Fertigungsverfahren sind als verfahrenstechnisches Optimierungsprobleme realisiert, der Fokus der vorliegenden Darstellung liegt jedoch auf den resultierenden Sensorelementen und deren Charakterisierung. Speziell für das Inkjetverfahren wird, über die Parameteroptimierung hinaus, ein neuer Ansatz zur digitalen Druckmustergeneration für homogene Druckschichten mit reduzierter Diskretisierungsproblematik mittels einer vereinfachten Partikelsimulation entwickelt.

Das Problemfeld der Signalreproduzierbarkeit, zusammen mit der Verfolgung alternativer Fertigungstechnologien, erfordert die Entwicklung eines geeigneten Labormesssystems, das hinsichtlich Konzeption und Realisation diskutiert wird. So wird der grundlegende Messablauf in Form von automatisierten Messzyklen sowie die assoziierte Datenausgabe standardisiert, sodass eine teilautomatisierte Auswertung ermöglicht wird. Diese ist die Grundlage für die Analyse der Charakterisierungsergebnisse von Sensorprototypen. Insbesondere die Erweiterung der Fertigungsverfahren zur Sensorherstellung verändert die Anforderungen an den Sensorbetrieb. Folglich wird die Entwicklung einer zusätzlichen flexiblen Laborelektronik dargestellt. Hierbei wird ein modularer Hardware-Ansatz verfolgt, der zusammen mit der Verwendung eines FPGAs (*engl. Field Programmable Gate Array*), der Anbindung zahlreicher peripherer Messgeräte und einer asynchronen, parallelen Programmierung die Vermessungsmöglichkeiten signifikant erweitert. Zur Vergleichbarkeit der verschiedenen durchgeführten Messungen und unterschiedlichen Messverfahren orientiert sich die Darstellung und Argumentation an wenigen einzelnen Sensorelementen, die exemplarisch aus dem umfangreichen Datenbestand ausgewählt sind.

Abstract

This thesis covers the development of sensor systems based on solid state electrolytes. Such sensors are necessary for industrial applications using PVD-Processes (*Physical Vapour Deposition*) as well as for atmospheric surveys. Therefore, it is essential to enable the oxygen detection below O_2 partial pressures of $1 \cdot 10^{-3}$ mbar. Advantages of the usage of amperometric oxygen sensors are the fast response times, the low production costs and a low mass.

Based on the existing amperometric O_2 sensors produced with the screen printing method the associated variance of the production quality is shown. Furthermore, this work shows the drift of the sensors. Based on these problems the goal lies in technically enabling stable and reproducible measurements of the O_2 partial pressure. To achieve an improved sensor system the sensor geometry is revised and additionally the layer composition is varied. On the one hand the geometry of the sensor heater is changed to enable a more precise measurement of temperature and on the other hand an additional ceramic layer is added on top of the sensor electrodes to enhance the mechanical stability. In addition to the revision of the sensor geometry weaknesses of the screen printing process are discussed in this thesis. In the form of PVD and inkjet printing two alternatives for sensor fabrication are shown as a possible solution. The alternative fabrication processes are realized as optimization problems. The focus of the presentation of results is more on the resulting characteristics of the sensors than on their production. Especially the inkjet process receives on top of the general optimization a new approach to generate the printing pattern. The developed pattern generation algorithm is based on a particle simulation to achieve homogenous layers with less issues resulting from spatial discretisation.

For the enhancement of the signal reproducibility of the sensors a new suitable measurement system for the laboratory is needed. This system is discussed in its concept and realisation. The measurement procedure is standardized in automatic measurement cycles with systematic data storage. This enables a standardized semi-automatic analysis of the gathered data. Based on the additional sensor production methods the development of a modular electronic is shown. The usage of an FPGA (*Field Programmable Gate Array*) allows an asynchronous parallel signal processing and the additional implementation of varying instruments. To simplify and clarify the results of this work they are presented by using exemplary datasets of a few typical sensor elements.

1. Einleitung

1.1. Anwendungsgebiete von miniaturisierten O₂-Sensoren auf Festkörperelektrolytbasis

Seit Jahren finden O₂-Sensoren in Form von λ -Sonden zur Verbrennungsregelung Anwendung im Automobilssektor [1–5]. So kann mithilfe eines O₂-Sensors der Restsauerstoffgehalt im Abgas ermittelt werden und das Gemisch aus Kraftstoff und Luft als sogenanntes λ -Verhältnis geeignet angepasst werden. Der Einsatzfokus liegt hierbei unter anderem auf einer Effizienzsteigerung des Motors zur Erhöhung der Leistung bei gleichzeitiger Minimierung von Treibstoffverbrauch und Schadstoffemissionen. Es besteht jedoch noch Potential, die Motoreffizienz zu steigern und die assoziierten Emissionen zu verringern, indem verbesserte O₂-Sensoren eingesetzt werden [6]. Die Emissionen unterliegen einer zunehmend verstärkten gesetzlichen Regulierung und nehmen somit einen besonderen Status ein [5]. Angesichts des Klimawandels [7–10] und der internationalen Bestrebungen zur Reduktion klimabeeinflussender Emissionen wie beispielsweise von CO₂ bei Verbrennungsprozessen, kommt der O₂-Sensorik zur Optimierung von Verbrennungsprozessen eine erhöhte Bedeutung zu.

Neben Gasen mit Einfluss auf das Klima erzeugen nichtideale Verbrennungsprozesse weitere Emissionen wie beispielsweise Stickoxide (NO_x) und unvollständig oxidierten Kohlenstoff in Form von CO, die eine gesundheitsschädliche Wirkung besitzen. Die Optimierungsmöglichkeiten von Verbrennungsprozessen beschränken sich nicht nur auf den Automobilssektor. Die Verwendung einer geeigneten Sensorik kann auch Verbrennungsprozesse in Kleinf Feuerungsanlagen wie beispielsweise privaten Heizöfen oder aber Großanlagen in der Industrie optimieren und somit die Emissionen reduzieren [11–13].

Über die terrestrischen Einsatzfelder hinaus ergeben sich auch weitere Anwendungsfelder für die O₂-Sensorik in der Raumfahrt. Hierbei ist die Untersuchung der Erdatmosphäre im Höhenprofil und insbesondere in der oberen Erdatmosphäre aktueller Untersuchungsgegenstand [14]. Eine erweiterte Kenntnis über die Zusammensetzung der Erdatmosphäre ist auch für Klimamodellierungen [8] von besonderer Relevanz. Durch die räumliche Vermessung der O₂-Konzentration im Höhenprofil kann ein Beitrag zur Verbesserung existierender Atmosphärenmodelle (z. B. [15]) geleistet werden, indem deren Datengrundlage durch weitere Messdaten verbessert wird [16–18]. Die im Zuge des Klimawandels hervorgerufenen Änderungen der Erdatmosphäre sind hierbei von besonderem Interesse [7]. Diese müssen fortlaufend mithilfe verschiedener Sensoren beobachtet werden, um auch die resultierenden Klimaprognosen weiter zu präzisieren.

Eine solche Erweiterung der Datengrundlage wird besonders durch einen miniaturisierten Sensor mit möglichst geringer Masse und geringem Energiebedarf im Vergleich zu komplexeren Messsystemen erleichtert, da verfügbare Energie und beschleunigbare Masse bei Raumfahrtmissionen und Höhenforschungsraketen limitiert sind. Die Anforderungen an die Ansprechzeiten sind für atmosphärische Messungen an die gewünschte vertikale Ortsauflösung gebunden, wenn diese Messungen während des Fluges von ballistischen Höhenforschungsraketen durchgeführt werden sollen.

So ermöglicht eine schnellere Ansprechzeit direkt eine verfeinerte Ortsauflösung sowohl beim Aufstieg als auch bei der Rückkehrphase einer Höhenforschungsrakete. Daher ist der Einsatz eines schnellen O₂-Sensors hier von Vorteil.

Ist eine Ortsauflösung bei der Vermessung der oberen Erdatmosphäre als Ergänzung zu optischen Verfahren [8] in Bezug auf die Erdoberfläche oder aber eine Langzeitmessung von Interesse, so bietet sich der Einsatz auf Satelliten oder gar der Internationalen Raumstation an [19, 20], da diese über einen definierten Orbit verfügen. Bei Raumfahrzeugen innerhalb eines Orbits der oberen Erdatmosphäre ist die Detektion von atomarem Sauerstoff (O) von besonderem Interesse [21], da diese Spezies ab einer Höhe von 200 km die Restgaszusammensetzung dominiert [15]. Zudem verfügt dieser über eine besonders hohe Reaktivität, die somit Oberflächenmaterialien von Raumfahrzeugen über Oxidationsprozesse angreifen kann [22].

1.2. Sensorentwicklung der AG Sensorik

Am Institut für Raumfahrtsysteme (IRS) der Universität Stuttgart und am Institut für Luft- und Raumfahrt (ILR) der Technischen Universität Dresden wurde aufgrund der raumfahrtspezifischen Anforderungen hinsichtlich Masse und Energieaufnahme basierend auf der λ -Sonde des Automobilsektors ein neues miniaturisiertes Festkörperelektrolyt-Sensorsystem zur Messung von O und O₂ entwickelt [19, 20, 23]. Der seit 1995 von der Arbeitsgruppe Sensorik entwickelte O₂-Sensor [24] benötigt im Vergleich zur klassischen λ -Sonde keine zusätzliche Gasreferenz, wodurch die Systemmasse verringert und folglich die Raumfahrttauglichkeit erhöht wird [19, 20, 25–29]. Die Grundlage hierfür liegt im Wechsel des Sensor-Betriebsmodus vom potentiometrischen Betrieb hin zu einer amperometrischen Signalerfassung. Eine solche Betriebsweise wird beispielsweise bereits in [30] erwähnt. Durch den Wegfall der Gasreferenz wird zudem die Systemkomplexität verringert, da eine zusätzliche Pumpe zum Befördern des Referenzgases entfällt. Hierdurch wird die Fehleranfälligkeit erheblich verringert, da somit die einzigen mechanischen Komponenten wegfallen. Darüber hinaus kann eine Undichtigkeit des Referenzgasvolumens nicht mehr zu einem Sensorfehler führen und die maximale Einsatzdauer wird nicht mehr durch das vorhandene Referenzgas limitiert [19, 20].

Das miniaturisierte O₂-Sensorsystem basiert ebenso wie die λ -Sonde auf dem Funktionsprinzip eines Festkörperelektrolyt-Sensors und bietet neben der Erfassung des O₂-Partialdrucks (p_{O_2}) die Möglichkeit, auch andere Gase durch Änderung der Funktionsmaterialien zu detektieren. Mithilfe dieser Sensoren wurden zunächst mehrere Flugexperimente auf ballistischen Raketen durchgeführt, um den O₂-Gehalt im Höhenprofil der Atmosphäre zu vermessen [18, 31]. Eine erste Erweiterung der Sensorfunktionalität lag in der Nutzung von Goldelektroden anstelle von Platinelektroden. Durch die so verringerten katalytischen Eigenschaften der Elektroden wird der resultierende Sensor gegenüber O₂ unempfindlicher, wodurch die auch beim O₂-Sensor als Querempfindlichkeit vorhandene Detektion von O dominant wird. Somit konnte ein Sensor für atomaren Sauerstoff geschaffen und erprobt werden [19, 20]. Die ballistischen Flugexperimente wurden anschließend als Basis für die Langzeitvermessung der Erdatmosphäre im Projekt „FIPEX on ISS“ auf der Internationalen Raumstation (ISS – *engl. International Space Station*) im Erdorbit genutzt. Die Sensoren wurden hierbei auf einer Außenplattform des europäischen Columbus Forschungs-Moduls der ESA (*engl. European Space Agency*) montiert [17, 19, 20, 26, 27]. Der Start der ISS-Sensoren erfolgte am 07.02.2008 mit dem Space-Shuttle-Flug STS-122 (1E) [17]. Nach dem Sensoreinbau blieben diese für 527 Tage im Orbit im Einsatz und lieferten über diesen Zeitraum zahlreiche zeitaufgelöste Messdaten zum O- und O₂-Gehalt der oberen Erdatmosphäre.

Eine zusätzliche Sensorvariation wurde durch die Verwendung von zwei Elektroden unterschiedlichen chemischen Potentials erzielt, indem neben einer reinen Platinelektrode eine zweite Elektrode durch Beschichtung mit Gold passiviert wurde [32]. Durch dieses Vorgehen wurde ein Sensor mit einer Querempfindlichkeit für verschiedene brennbare Gase geschaffen, der auch in der Verbrennungsoptimierung Einsatz findet [32, 33].

1.3. Potential für Industrieanwendungen als *Spin-Off*

Basierend auf dem Sensorsystem für die ISS sollte der amperometrische O₂-Sensor als sogenannter *Spin-Off-Technologytransfer* auch für den terrestrischen Einsatz in der Industrie Anwendung finden. Hierzu wurde dieser Sensor zunächst hinsichtlich der Geometrie vereinfacht und ebenso wie für das ISS-Projekt in Siebdrucktechnik gefertigt.

Die Fertigung erfolgte durch eine Ausgründung der Universität Stuttgart, die Firma *Escube GmbH*, mit der Spezialisierung auf einen Transfer der Raumfahrtsensoren des IRS hin zu terrestrischen Anwendungsfeldern. Ein besonderer Fokus der Ausgründung lag auf dem Vertrieb der Sensoren für brennbare Gase unter dem Namen *CarboSen* und der Fertigung der O₂-Sensoren unter der Bezeichnung *VacuSen*. Der *VacuSen* sollte, zusammen mit der Betriebselektronik *VacuTronic* des Herstellers *synertronixx GmbH* aus Hannover [34], als Gesamtsystem von der *iSATT GmbH* aus Bonn unter dem Namen *VacuSys* vertrieben werden [35]. Innerhalb der Bearbeitungsdauer dieser Dissertation wurde *Escube* im Jahr 2014 von der *Lamtec GmbH & Co. KG* übernommen [36].

Das ursprünglich geplante Hauptanwendungsfeld der *VacuSys* bestand in der Detektion des O₂-Partialdrucks bei Vakuumbeschichtungsprozessen von Architekturglas in Durchlaufanlagen mittels reaktivem Magnetron-Plasma-Sputtern insbesondere bei der Firma *Interpane GmbH & Co. KG* in Lauenförde [37]. Hier liegt der Fokus auf dem Sensoreinsatz im Fein- und Hochvakuum bei der Produktion von keramischen und metallischen Funktionsschichten. Das O₂-Messsystem kann der Regelung des Betriebspunkts des Beschichtungsprozesses hinsichtlich der Energieeffizienz und Verminderung der Produktvariation dienen. Für oxidische Schichten ist der O₂-Partialdruck für die korrekte stöchiometrische Zusammensetzung der Schichten und deren Sputterrate relevant, während bei metallischen Schichten störende O₂-Lecks detektiert werden können. Über die Prozesskontrolle bei der Beschichtung von Architekturglas hinaus kann ein O₂-Sensor auch bei weiteren Sputterverfahren analog eingesetzt werden.

Neben dem Einsatz von amperometrischen O₂-Sensoren für Vakuumanwendungen ist auch die Verwendung für die medizinische Leistungsdiagnostik denkbar. So kann ein geeigneter miniaturisierter O₂-Sensor zur Überwachung der Atmung eines Probanden bei Belastungstests in Form einer Atemmaske verwendet werden. Aufgrund der im Vergleich zu anderen Systemen verringerten Leistungsaufnahme und Masse ist auch eine Leistungsdiagnostik in der bemannten Raumfahrt denkbar [38]. Beispielsweise sind die Astronauten der ISS über erhöhte Zeiträume der Schwerelosigkeit ausgesetzt und müssen daher ein Sportprogramm absolvieren, das durch ein solches System erfasst werden könnte. Der bei einer medizinischen Anwendung auftretende O₂-Partialdruckbereich ist hierbei um Größenordnungen höher als bei den Vakuumsensoren, wodurch diese an die veränderten Anforderungen angepasst werden müssen. Eine Möglichkeit zur Verschiebung des Messbereichs liegt in der Nutzung einer zusätzlichen Diffusionsbarriere auf der Kathode, um den effektiven O₂-Partialdruck an dieser zu reduzieren [38]. Darüber hinaus ist auch die Messung der Strömungsrichtung des Gases, also die Unterscheidung von Aus- und Einatmung, von besonderem Interesse und kann leicht durch eine bauliche Änderung an der Sensorheizung ermittelt werden. Erste Studien in diesem Themenfeld sind bereits erfolgt [38, 39].

1.4. Stand der Technik der VacuSen im Jahr 2013

Die amperometrischen Festkörperelektrolyt-Sensoren des Typs *VacuSen* sind prinzipiell in der Lage, den O_2 -Partialdruck im Vakuum mit hoher Zeitauflösung zu detektieren. Hierbei findet die *VacuTronic* Anwendung, die mithilfe eines vom Autor für die *iSAT T GmbH* erstellten Messprogramms der Bezeichnung *VacuView* über eine RS232- oder CAN-Schnittstelle zur Messdatenerfassung verwendet werden kann [40]. Die Realisierung der Sensorbeheizung ist über ein PWM-Signal realisiert, das eine 50 Hz Sinus-Schwingung ergibt, hierbei wird der maximal regelbare Heißwiderstand der Sensorelemente auf $30\ \Omega$ beschränkt.

Bei Feldtests des *VacuSen* zeigte sich eine Signaldrift, die zu Beginn des Jahres 2010 erstmals vom Autor dokumentiert wurde [41]. Ursprünglich galt es, ein ungeklärtes Messverhalten bei der Prozessregelung bei der *Interpane GBG* aufzuklären, da der durch die *VacuSen* gemessene O_2 -Partialdruck scheinbar systematisch abfiel. Mangels Referenzmessgeräten innerhalb der Produktionsanlage musste daher ein einfacher Teststand zur Sensorcharakterisierung konzipiert und aufgebaut werden, um die Annahme einer Sensordrift zu verifizieren.

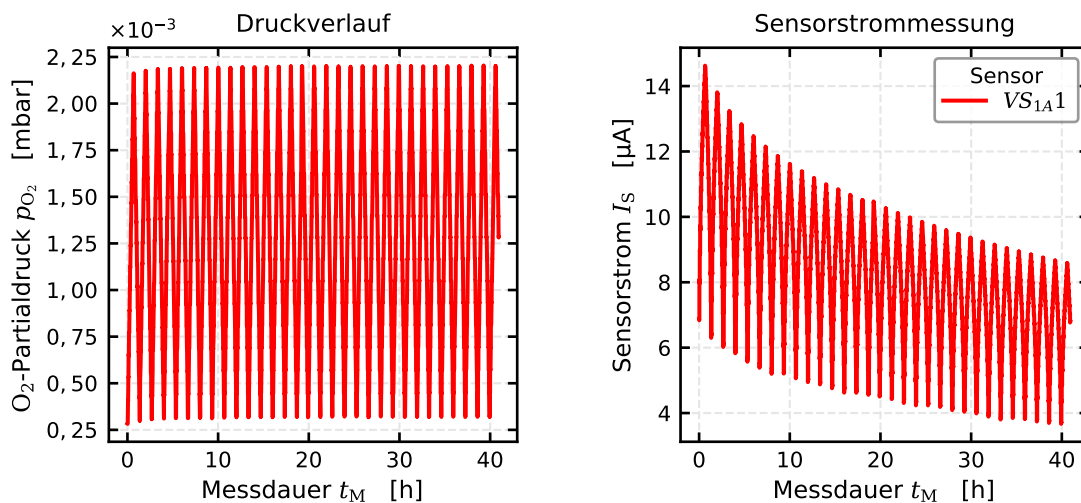


Abbildung 1.1.: Zeitliche Entwicklung des Sensorstroms in Form einer Kennliniendrift während der Vermessung im Jahr 2010 [41]

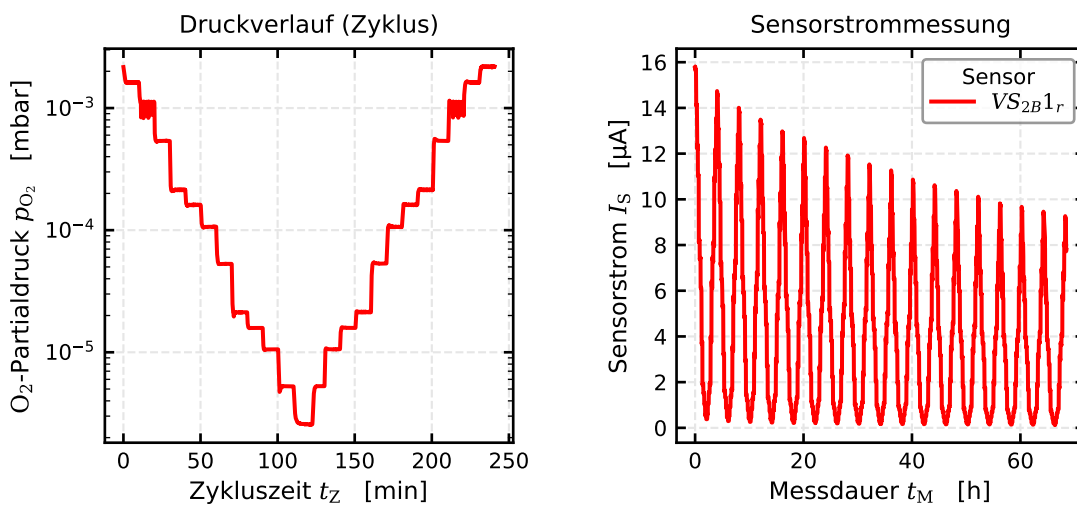


Abbildung 1.2.: Kennlinienvermessung des Sensors $VS_{2B}1_r$ aus dem Jahr 2013

Hierzu wurde vom Autor eine Druckstufenfahrt entwickelt, die auf dem zeitlich gesteuerten Anfahren verschiedener O₂-Massendurchflüsse eines Massendurchflussreglers (*engl. Mass Flow Controller – MFC*) basiert, womit sich bei konstanter Leckrate und konstanter Pumprate verschiedene reproduzierbare O₂-Partialdruckniveaus ausbilden. Diese Druckniveaus wurden im Folgenden für mehrere Minuten konstant gehalten, um mögliche transiente Effekte mit Einfluss auf die Sensorkennlinie auszuschließen, indem lediglich der Stufenendwert zur Auswertung innerhalb einer Kennlinie verwendet wird. Eine solche Druckstufenfahrt ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Hier ist die Druckvorgabe, die mittels einfacher zeitlich gesteuerter Massendurchflussregler-Einstellung des Solldurchflusses realisiert wurde sowie das zugehörige Sensorsignal zu erkennen. Die Sensorsignaldrift äußert sich über mehrere Messzyklen in einer signifikanten Abnahme des Sensorsignals im laufenden Betrieb. Die Druckvorgabe hingegen zeigt eine leichte Drift zu höheren O₂-Partialdrücken und unterliegt einer leichten Sättigung. Der zugehörige Sensorstrom hingegen weist einen klaren Signalverlust auf.

Aufgrund dieses Problemnachweises begann bei der *Escube GmbH* die Untersuchung der Driftproblematik [42], die jedoch zu keiner Reduktion der Sensordrift bis zum Jahr 2013, dem Beginn der Untersuchungen im Kontext dieser Dissertation, führte (Abbildung 1.2). Auch die Chargenstreuung war zu Beginn dieser Dissertation noch ein ungelöstes Problem.

1.5. Zielsetzung dieser Arbeit

Aufgrund von Drifterscheinungen des Sensorsignals ergibt sich für diese Arbeit die Notwendigkeit der Untersuchung der Langzeitstabilität der O₂-Sensoren in ausgedehnten Testreihen, um eine genauere Bewertung der Sensordrift und eine anschließende Analyse durchführen zu können. Zur umfangreichen Langzeituntersuchung der Sensorfunktion ist es notwendig, ein automatisiertes Labor-Messsystem zur zeitgleichen Charakterisierung mehrerer Sensoren zu konzipieren und umzusetzen. Die Notwendigkeit der simultanen Erfassung mehrerer Sensorsignale und der zugehörigen Sensor-Kennwerte ist hierbei dem Umstand der hohen Chargenstreuung und der notwendigen Versuchsdauer über mehrere Stunden und Tage bis hin zu Monaten geschuldet. Die Langzeitstabilität soll über mindestens 1000 h gewährleistet werden, die zudem real nachzuweisen ist. Darüber hinaus erfordert die Notwendigkeit einer Reproduzierbarkeit von Messergebnissen einerseits eine automatisierbare Messsteuerung andererseits aber auch eine standardisierte Datenerfassung, die eine teilautomatisierbare Datenanalyse ermöglicht. Hinsichtlich der Automatisierung ist die Programmierung einer Software zur Erfassung der Messdaten und zur Versuchssteuerung zu leisten, die darüber hinaus in ihrer korrekten Funktion verifiziert werden muss. So müssen mehrere Hardwarekomponenten zu einem Gesamtsystem verbunden und innerhalb einer zentralen Messsoftware automatisiert werden. Hierbei ergibt sich auch die Herausforderung der einfachen Bedienbarkeit durch den Endbenutzer, wie beispielsweise Studenten, bei gleichzeitiger Flexibilität und Parametrisierbarkeit.

Die bisherige Sensorelektronik (*VacuTronic*), mit der Zielsetzung des Einsatzes als Industrieelektronik konzipiert, kann weiterhin für gezielte Langzeitmessungen ausgewählter Sensorchargen verwendet werden. Da die *VacuTronic* lediglich eine Variation der Sensortemperatur erlaubt, bietet es sich an, einen zweiten Vakuummessstand aufzubauen, damit detaillierte Charakterisierungen von Sensorchargen mithilfe einer zu entwickelnden flexibleren Laborelektronik parallel zu Langzeitmessungen durchgeführt werden können. Die Zielstellung der Laborelektronik umfasst überdies eine Zukunftssicherheit durch eine leichte Adaptierbarkeit auf neue Sensorchargen. Auch ist eine geeignete Druckregelung für die Vakuumteststände erforderlich. Diese kann auf der digitalen

Steuerung von Gaseinlassventilen und der Messung mittels Referenzgeräten basieren. Darüber hinaus ist eine geeignete Messumgebung für die Durchführung elektrochemischer Messmethoden wie impedanzspektroskopischer Messungen Untersuchungen im *Cyclovoltammetrie* (CV) Verfahren zu schaffen. Insbesondere die Impedanzspektroskopie geht bei der Betriebsparametervariation des Sensors mit einem enormen Zeitaufwand einher, da die Messdauer mit sinkender Messfrequenz in den mHz-Bereich ansteigt.

Innerhalb dieser Arbeit gilt es, die Schwachstellen des Sensordesigns der amperometrischen O₂-Sensoren mithilfe der Sensor-Teststände aufzuzeigen sowie Verbesserungsvorschläge zu formulieren und umzusetzen. Das Primärziel der Entwicklung ist ein Sensor mit nachweislich erheblich verringerter Signaldrift und reduzierter Kennlinienvarianz. Insgesamt soll auch die Chargenstreuung reduziert werden, da ein teilweise um Größenordnungen variierendes Verhalten einzelner Sensoren innerhalb einer Charge jegliche Auswertung und Interpretation von Messergebnissen signifikant erschwert und die Aussagekraft der assoziierten Ergebnisse schmälert. Hierzu bietet es sich an, neben der Optimierung der bestehenden Technologie alternative Fertigungsverfahren auf ihre Eignung zu überprüfen, idealerweise an denselben Testständen mit einer vereinten Softwareumgebung zur Steuerung, sodass die Vergleichbarkeit hinsichtlich der Betriebsparameter gewährleistet werden kann.

Durch eine erfolgreiche Sensoroptimierung wird es möglich, den begonnenen sogenannten *Spin-Off* als Transfer der O₂-Sensorapplikation von Raumfahrtanwendungen hin zu terrestrischen Applikationen abzuschließen. Neben der industriellen Anwendung können sich auch erneute Fragestellungen hinsichtlich der Entwicklung für medizinische Anwendungen im Zuge einer Atemgasanalyse ergeben, die perspektivisch bereits bei der Auslegung der neuen Laborelektronik und Software berücksichtigt werden.

1.6. Potential einer neuen Sensorgeneration für die Raumfahrt

Ein optimierter amperometrischer O₂-Sensor mit langzeitstabiler Sensorkennlinie ermöglicht einen Einsatz in den bereits genannten Anwendungsfeldern. So zielt die derzeitige Weiterentwicklung zunächst auf die Anwendung für terrestrische Industrie-Applikationen unter Vakuumbedingungen und Atmosphärenvermessungen mittels Höhenforschungsraketen. Zwar ist die Langzeitstabilität für die relativ geringe Flugdauer von Höhenforschungsraketen als sekundär zu bewerten, jedoch reduziert ein verbessertes, reproduzierbares Sensorsystem den Kalibrierungsaufwand bei der Sensorauswahl, da derzeit auch zahlreiche nicht nutzbare Sensoren charakterisiert werden, die selbst für Kurzzeiteinsätze zu stark driften. Darüber hinaus kann ein optimiertes O₂-Sensorsystem auch weitere Anwendungsfelder in der Raumfahrt, beispielsweise in kleineren Satelliten wie Cubesats, finden und somit zu einem sogenannten *Spin-In* führen.

2. Theorie zur Sensor- und Regelungstechnik

2.1. Grundlagen der Sensorik und Messdatennutzung

Als Sensor bezeichnet man ein Messgerät, das eine physikalisch oder chemisch messbare Größe (*Messgröße*) in ein elektrisches Signal umwandelt [43–45]. Dieses kann mittels einer optionalen Digitalisierung und der Überführung in ein Informationsverarbeitungssystem genutzt werden. Abbildung 2.1 verdeutlicht den grundlegenden Signalfluss in einem Sensorsystem. Die Umwandlung der Messgröße in ein elektrisches Signal erfolgt innerhalb eines Sensors typischerweise in zwei Schritten. Zunächst erfolgt eine Umwandlung im eigentlichen Sensorelement, während ein angefügter Messumformer das elektrische Signal geeignet verstärkt. Soll ein intelligentes oder digitales Sensorsystem genutzt werden, so wird das verstärkte Signal zusätzlich noch mittels Analog-Digital-Wandlern digitalisiert und anschließend in einem Mikrocontroller vorverarbeitet.

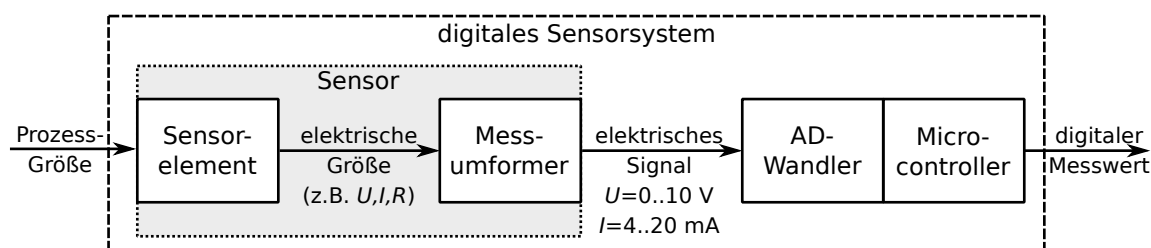


Abbildung 2.1.: Sensorstruktur mit digitaler Vorverarbeitung als Signalflussplan (vgl. [43])

Zur Bewertung der Funktion eines Sensors ist es erforderlich, zunächst die Grundbegriffe und Kenngrößen der Sensorik einzuführen. Als erstes ist die *Sensorkennlinie* zu definieren. Diese beschreibt den mathematisch funktionalen Zusammenhang zwischen Messgröße und dem resultierenden Sensorsignal in einem statischen Betriebszustand. So folgt beispielsweise aus einer linearen Kennlinie bei einer Verdopplung der Messgröße auch eine Verdopplung des Messsignals. Das Sensorsignal y bzw. der Messwert kann jedoch vom wahren Wert der Messgröße u abweichen. Eine solche Differenz wird als *Messwertabweichung*

$$\Delta y = y - u \quad (2.1)$$

bezeichnet. Im Allgemeinen ist eine leichte Abweichung oder Schwankung um den wahren Wert zu erwarten, die als *Messunsicherheit* bezeichnet wird. Das Formelsymbol Δ dient in dieser Arbeit als Hilfssymbol für Absolutabweichungen der im Anschluss notierten Größe. Hinsichtlich der Qualität lassen sich Sensoren durch *Sensitivität*, *Reproduzierbarkeit*, *Stabilität*, *Selektivität*, *Nachweisgrenze*, *Messbereich*, *Ansprechzeit* und *Rauschverhalten* charakterisieren [30, 46, 47]. Die *Sensitivität*

$$K = \frac{\delta y}{\delta u} \quad (2.2)$$

beschreibt die Änderung des Sensorsignals δy in Relation zur geringfügigen Änderung der physikalischen Messgröße δu . Eine starke Änderung des Messsignals bei geringer Änderung der Messgröße

kennzeichnet eine hohe Sensitivität und ist mit einer Kennlinie großer Steigung verbunden. Eine hohe *Selektivität* des Messsignals äußert sich dadurch, dass der Sensor lediglich auf die tatsächlich zu messende physikalische Größe reagiert. Beispielsweise soll ein O₂-Sensor nicht auf andere chemische Spezies reagieren (*Querempfindlichkeit*). Die *Reproduzierbarkeit* beschreibt die Fähigkeit eines Sensors, bei gleicher Messgröße und wiederholten Messungen gleiche Signalstärken zu generieren. Daher besteht ein direkter Zusammenhang mit der *Stabilität (Driftfreiheit)* eines Sensors, die eine eventuelle zeitliche Änderung der Sensorkennlinie beschreibt. Ändert sich die *Kennlinie*, also der Zusammenhang zwischen Messgröße und Sensorsignal, im zeitlichen Verlauf systematisch, so spricht man von einer *Drift*. Diese kann monoton sein, besitzt jedoch eine Systematik, die sich nicht durch statistische Schwankungen erklären lässt. Bei statistischen Schwankungen im Messsignal spricht man vom *Signalrauschen*, das einen Bestandteil der Messunsicherheit bildet. Dieses beeinflusst die Reproduzierbarkeit nicht und ist durch eine hohe Frequenz gekennzeichnet. Durch Mittelwertbildung lässt sich ein Signalrauschen bei stationären Verhältnissen ausgleichen, da dieses einer Normalverteilung folgt [48, 49]. Liegt ein zeitlich transientes Verhalten vor, so ist die Definition des Signal-Rausch-Verhältnisses (SNR - *engl. Signal to Noise Ratio*) notwendig. Dieses quantifiziert das Verhältnis von Signalstärke zu Rauschen und hat somit Einfluss auf die Sensitivität, da sich zwei sensitiv unterscheidbare Messwerte um mehr als den Rauschpegel abheben sollten. In diesem Kontext ist die *Nachweisgrenze* relevant, die den minimalen Wert der Messgröße, der vom Sensor erfasst werden kann, beschreibt. Hierdurch ergibt sich eine enge Verbindung zum *Messbereich*, der sich durch die obere und untere Grenze der erfassbaren Messgröße definiert. Die *Ansprechzeit* ist die Zeit, die ein Sensorsignal benötigt, um bei einer Änderung der Messgröße den neuen Signalendwert anzunehmen. Die Angabe der Ansprechzeit erfolgt typischerweise für die Annahme von 90 % des Signal-Endwerts in Form der auf diese Weise definierten t_{90} -Zeit, die zusammen mit den analogen Zeiten t_{95} und t_{99} in Abbildung 2.3 skizziert ist. In Zusammenhang mit der zeitlichen Änderung der Messgröße und der Messhistorie steht ein weiteres Qualitätsmerkmal, die *Hysterese*. Diese beschreibt, analog zum Verhalten der Magnetisierung ferromagnetischer Medien [50–52], einen Unterschied im Messsignal, basierend auf der Messhistorie und der Richtung der Messgrößenänderung.

Hinsichtlich der Nutzung des Messsignals eines Sensorsystems gibt es unterschiedliche Möglichkeiten. Neben der Erfassung eines Sensorsignals als Kenngröße eines physikalischen Prozesses wird im Folgenden die Nutzung zur Prozessregelung erläutert. Das elektrische Messsignal kann hierbei entweder unmittelbar analog oder in digitalisierter Form genutzt werden. Eine Digitalisierung erfolgt über eine in den Sensor integrierte Elektronik oder aber eine zusätzliche Betriebselektronik. Zur digitalisierten Signalverarbeitung gibt es zu diesem Zweck verschiedene parallele und serielle Bus-Systeme, die in der Messtechnikliteratur detailliert beschrieben sind [48, 53, 54]. Bei der analogen Signalnutzung werden üblicherweise entweder Spannungssignale im Bereich von 0 V bis 10 V oder Stromsignale im Bereich von 4 mA bis 20 mA genutzt. Eine Möglichkeit der Nutzung analoger sowie digitaler Sensorsignale liegt in der Anbindung an eine sogenannte *SPS* (Speicherprogrammierbare Steuerung). So kann ein Sensorsignal für Industrie- oder Forschungsanlagen beispielsweise zur Erfassung einer Regelgröße (vgl. Abschnitt 2.3) oder als einfache Statusvariable für Plausibilitätsprüfungen genutzt werden. Eine SPS basiert auf einem Prozessor, der mit verschiedenen Bus-Systemen und analogen Schnittstellen verbunden ist und zyklische Aufgaben der Steuerung und Regelung übernimmt, bei der ein definierbares Zeitfenster für den Ablauf eingehalten werden muss [55]. Der Programmablauf erfolgt hierbei in Echtzeit und alle Komponenten sind auf besondere Langlebigkeit und Betriebssicherheit ausgelegt [56]. Neben der reinen Hardware-Variante findet inzwischen auch eine Industrie-PC-basierte Lösung immer weitere Verbreitung, beispielsweise als hardwarebasiertes Erweiterungsmodul oder als Software für ein Betriebssystem [57, 58].

Die Rechenleistung einer Software-SPS ist im Vergleich zur klassischen Hardware-SPS deutlich höher, wenngleich die Echtzeitfähigkeit durch die Verwendung eines PCs Einschränkungen erleidet, da ein Betriebssystem die Rechenzeit zwischen den laufenden Programmen und den zahlreichen Hintergrundanwendungen (z. B. Virens Scanner) aufteilt. Hinsichtlich der Programmierung von SPS-Systemen gibt es Bestrebungen, diese zu standardisieren (DIN EN 61131-3) und an die Programmierung in Hochsprachen anzugleichen [55, 59].

Darüber hinaus ist auch die direkte Nutzung der digitalisierten Sensordaten mittels eines PCs möglich, wenn hierfür eine Betriebssoftware existiert. Eine direkte Anbindung an einen PC ist zwar prinzipiell der Software-SPS ähnlich, jedoch werden vergleichsweise größere Einschränkungen bei der Echtzeitfähigkeit in Kauf genommen. Dennoch ermöglicht die direkte Anbindung der Messdaten an eine PC-Software die größte Flexibilität und so können auch dynamische Programmstrukturen, wie beispielsweise Objekte, Vererbung und eine dynamische Speicherallokation genutzt werden, während ein SPS-System lediglich auf einen vor der Ausführung definierten festen Speicherbereich zugreifen kann [55]. Daneben ist noch die direkte Nutzung des elektrischen Messsignals für eine rein analoge Regelung möglich, die aufgrund der wegfallenden Digitalisierung besonders schnell erfolgen kann und grundsätzlich Echtzeitanforderungen erfüllt, da sämtliche Messsignale unmittelbar genutzt werden können. Der Nachteil dieser Methode liegt jedoch in der mangelnden Flexibilität. Eine Hardwarekonfiguration kann lediglich exakt eine Aufgabe ausüben und muss für Änderungen aufwendig umgebaut werden. Darüber hinaus ist eine rein analoge Verwendung von Messsignalen im Vergleich zu digitalen Signalen störanfälliger. Bei der Signalleitung müssen Leitungseffekte wie Widerstand, Kapazität und Induktivität berücksichtigt werden, aber auch störende elektromagnetische Einkopplungen in das Messsignal reduziert werden, wodurch es zu einem zusätzlichen Signalrauschen kommen kann.

2.2. Beschreibung von Sensoren als lineare dynamische Systeme

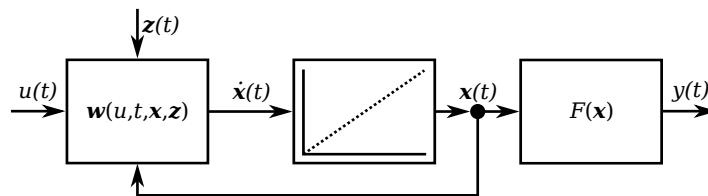


Abbildung 2.2.: Messsystem-Zustand mit Rückkopplung (vgl. [45, 60])

Ein Messsystem und damit auch ein Sensor lässt sich mathematisch durch das Zusammenwirken mehrerer Systemgrößen beschreiben, die in Abbildung 2.2 dargestellt sind. So lässt sich das zeitlich dynamische Verhalten des Ausgangssignals eines Sensors $y(t)$ in Abhängigkeit von der Zeit t und der Messgröße $u(t)$ beschreiben, die jedoch durch verschiedene Störgrößen $z(t)$ beeinflusst wird, die als vektorielle Notation mit fettgedruckten Formelsymbolen gekennzeichnet werden. Störgrößen, die nicht Gegenstand der Messung sind, können zum Beispiel externe elektromagnetische Felder, Feuchtigkeit oder die Umgebungstemperatur sein. Das Formelsymbol $w(t)$ ist die vektorwertige Zustandsfunktion, die sich in Form der allgemeinen Differentialgleichung

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} = \mathbf{w}(u(t), t, \mathbf{x}(t), \mathbf{z}(t)) \quad (2.3)$$

schreiben lässt. Die hier verwendete Punktnotation $\dot{\mathbf{x}}(t)$ des Zustandsvektors des Messsystems $\mathbf{x}(t)$ beschreibt in dieser Arbeit zeitliche Ableitungen in Übereinstimmung mit der physikalisch-

mathematischen Literatur [52, 61–64]. Eine Rückkopplung des Zustandsvektors auf die Messung kann, ebenso wie Störgrößen, nicht komplett vermieden werden, da ein Messsystem grundsätzlich immer auf dem Energieaustausch mit der Messgröße beruht. Ziel eines jeden Messsystems ist folglich die Minimierung der Störung der Messgröße und die Unempfindlichkeit gegenüber dem Störvektor $\mathbf{z}(t)$. Aufgrund der genannten zeitlichen Abhängigkeit, insbesondere vom Zustandsvektor $\mathbf{x}(t)$, kommt es in der Regel zu einer dynamischen Messabweichung im Sensorbetrieb

$$\Delta y_{\text{dyn}} = y(t) - u(t). \quad (2.4)$$

Diese nimmt im Allgemeinen mit zunehmender Zeit bei stationärem Betrieb ($\dot{u}(t) = 0$) ab und der Messwert $y(t)$ konvergiert gegen den wahren Wert $u(t)$. Ein System charakterisiert sich durch die Eigenschaft, dass es in Abhängigkeit einer *Anregung* $u(t)$ eine *Systemantwort* $y(t)$ bildet. Eine solche Systemantwort ist für einen allgemeinen Fall in Abbildung 2.3 dargestellt. Zur allgemeinen Behandlung von Sensoren und Messsystemen im Zustandsraum können diese, ausgehend von den physikalischen Differentialgleichungen, in einer einfacheren mathematischen Formulierung beschrieben werden. Hierzu können Integraltransformationen genutzt werden, um die Originalfunktionen $x(t)$ vom Originalbereich zu einer Bildfunktion $X(s)$ in einen Bildbereich überführen. Die Transformation erfolgt zwischen Zeit und Frequenz, sodass die Differentialgleichungen in algebraische Gleichungen überführt werden, die einfacher zu lösen sind [44, 65, 66]. Zu diesem Zweck wird für kontinuierliche Vorgänge die einseitige LAPLACE-Transformation \mathcal{L} verwendet [44, 66]. Diese wird als Standardmethodik der Systemtheorie der Messtechnik genutzt, um gewöhnliche Differentialgleichungen zu lösen und ist zusammen mit ihren Anwendungen und ihrem diskreten Äquivalent (\mathcal{Z} -Transformation) in der Fachliteratur dokumentiert [44, 45, 67–69].

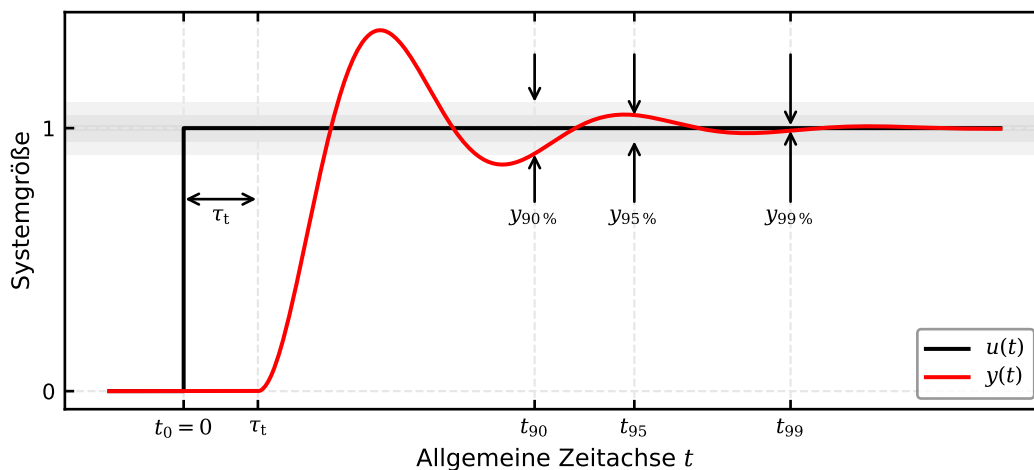


Abbildung 2.3.: Allgemeines Einschwingverhalten eines Messsystems mit Totzeit T_t

Zur mathematischen Beschreibung von Messsystemen basierend auf LAPLACE-Transformationen ist es erforderlich, weitere Kenngrößen und deren Gleichungen einzuführen. So ergibt sich aus der Anwendung der LAPLACE-Transformation auf das Eingangssignal $u(t)$ das transformierte Eingangssignal $U(s)$ und analog dazu das transformierte Ausgangssignal $Y(s)$ [44, 45, 69, 70]. Deren Quotient definiert die Übertragungsfunktion

$$G(s) = \frac{Y(s)}{U(s)}. \quad (2.5)$$

Diese beschreibt das vorliegende System im Bildbereich vollständig. Die Stoßantwort

$$g(t) = \mathcal{L}^{-1}(G(s)) \quad (2.6)$$

hingegen beschreibt die die Reaktion der Ausgangsfunktion bei einer singulären Anregung mit einem DIRAC-Stoß (Puls-Anregung, basierend auf einer diracschen δ -Distribution). Zur Rückkehr in den Zeitbereich ist eine inverse LAPLACE-Transformation \mathcal{L}^{-1} notwendig [66]. Ein weiteres besonders nützliches Übertragungsverhalten stellt die Sprungantwort

$$h(t) = \int_0^{\infty} g(t') dt' \quad (2.7)$$

dar, die die Systemantwort auf einen Sprung in der Messgröße $u_0 \rightarrow u_e$ von einem stationären Anfangswert u_0 auf einen konstanten Endwert u_e zum Zeitpunkt $t = 0$ beschreibt. Diese Anregung entspricht dem Verlauf von $y_e(t)$ in Abbildung 2.3 bei $t_0 = 0$, wodurch $y_e(t) = h(t)$ für diese Darstellung gesetzt werden kann. Die Sprungantwort besitzt besondere Relevanz, da die Sensorcharakterisierung in dieser Arbeit hauptsächlich auf dem Einstellen von Druckniveaus über Rechtecksprünge beruht.

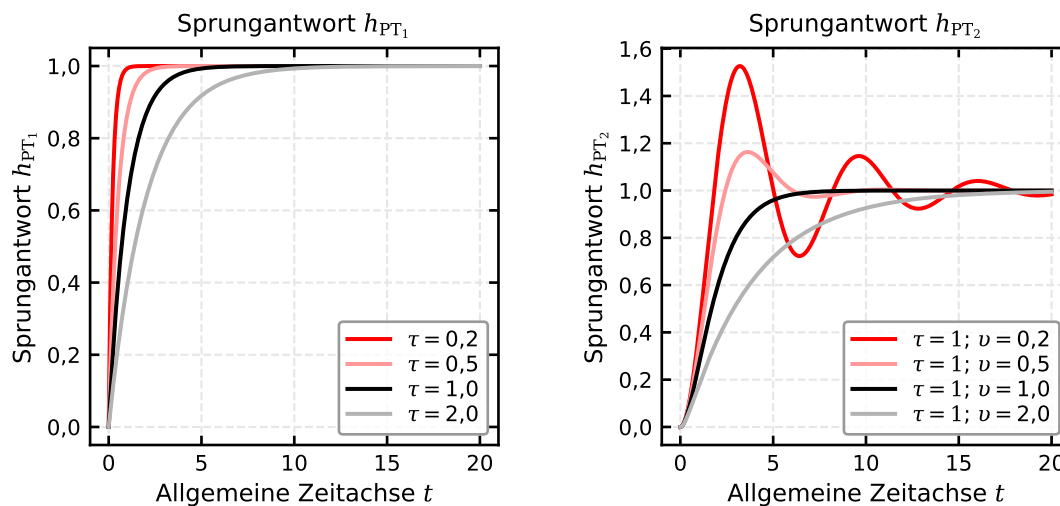


Abbildung 2.4.: Sprungantworten von PT_1 und PT_2 für $\kappa = 1$

Das einfachste Modell eines Sensorsystems ist ein lineares, zeitinvariantes System 1. Ordnung, das sich im Allgemeinen über eine Differentialgleichung

$$y(t) + \tau \dot{y}(t) = \kappa u(t) \quad (2.8)$$

definiert. Ein solches System wird auch als PT_1 -Glied beziehungsweise Verzögerungsglied 1. Ordnung bezeichnet [44, 45, 60, 69, 70]. Hierbei stellen die Faktoren κ und τ Kenngrößen des Systems dar. Der Faktor κ kann wie in Gleichung 2.2 als Proportionalitätsfaktor für ein stationäres System ($\dot{y} = 0$), also als Sensitivität aufgefasst werden. Die Größe τ hingegen muss aufgrund der Gleichung 2.8 die Dimension einer Zeit besitzen und ist daher eine charakteristische Zeitkonstante für das PT_1 -Glied. Mithilfe der LAPLACE-Transformation erhält man

$$G_{PT_1}(s) = \frac{Y(s)}{U(s)} = \frac{\kappa}{1 + \tau s}. \quad (2.9)$$

für die Übertragungsfunktion von PT₁-Gliedern [44, 69, 70]. Die Sprungantwort von PT₁-Gliedern

$$h_{\text{PT}_1}(t) = \kappa (1 - \exp(-t/\tau)) \quad (2.10)$$

ergibt sich aus der Rücktransformation \mathcal{L}^{-1} [44, 69, 70]. Die Sprungantwort beschreibt somit eine exponentielle Annäherung an den Endwert κ , während die Zeitkonstante τ die Rate dieser Annäherung $\lim_{t \rightarrow \infty} (h_{\text{PT}_1}) = \kappa$ beschreibt. Dieses Zeitverhalten ist in Abbildung 2.4 sowie auf dem Blockschaltbild-Symbol für PT₁-Glieder in Abbildung 2.5 a) dargestellt. Eine weitere wichtige Klasse von Messsystemen besitzen ein sogenanntes PT₂-Zeitverhalten [44, 45, 60, 69, 70]. Diese lassen sich durch Differentialgleichungen 2. Ordnung

$$y(t) + 2v\tau\dot{y}(t) + \tau^2\ddot{y}(t) = \kappa u(t) \quad (2.11)$$

beschreiben. Bei dieser Formulierung kommt gegenüber den PT₁-Gliedern die Systemkonstante v hinzu, die die Systemdämpfung beschreibt. So gehören Systeme mit zwei Energiespeichern und einem verlustbehafteten Transfer zwischen den Energiespeichern zur Klasse von PT₂-Gliedern. Die Anwendung der LAPLACE-Transformation und Umformungen führen zu der allgemeinen Übertragungsfunktion von PT₂-Gliedern [44, 69, 70]

$$G_{\text{PT}_2}(s) = \frac{Y(s)}{U(s)} = \frac{\kappa}{1 + 2v\tau s + \tau^2 s^2}. \quad (2.12)$$

Bei der Berechnung der Sprungantworten ist eine Fallunterscheidung notwendig. So ergeben sich in Abhängigkeit von v verschiedene Charakteristika der vier Lösungen [44, 69, 70]

$$v = 0 : \quad h_{\text{PT}_2}(t) = \kappa (1 - \cos(\omega_v t)) \quad (2.13)$$

$$v < 1 : \quad h_{\text{PT}_2}(t) = \kappa \left(1 - \exp\left(-\frac{vt}{\tau}\right) \left(\frac{v \sin(\omega_v t)}{\sqrt{1-v^2}} + \cos(\omega_v t) \right) \right) \quad (2.14)$$

$$v = 1 : \quad h_{\text{PT}_2}(t) = \kappa \left(1 - \frac{\tau+t}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (2.15)$$

$$v > 1 : \quad h_{\text{PT}_2}(t) = \kappa \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_1 - \tau_2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + \frac{\tau_2}{\tau_1 - \tau_2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right), \quad (2.16)$$

die in Abbildung 2.4 dargestellt sind. Hierbei wird das Formelsymbol $\omega_v = \omega_0 \sqrt{1-v^2}$ verwendet, das die Eigenfrequenz des gedämpften Systems mithilfe der Eigenfrequenz des ungedämpften Systems $\omega_0 = 1/\tau$ beschreibt. Die Grundgleichung 2.11 beschreibt als Differentialgleichung 2. Ordnung den allgemeinen Fall einer gedämpften Schwingung. Für $v = 0$ ergibt sich eine stabile ungedämpfte Sinus-Schwingung mit konstanter Amplitude, die für $0 < v < 1$ exponentiell gedämpft wird und sich dem Grenzwert κ nähert. Bei einer Dämpfungskonstante $v > 1$ resultiert ein aperiodisches Verhalten, das sich auch durch die Kombination von zwei PT₁-Gliedern ergibt und sich dem Grenzwert κ nähert. Hierbei ist es zweckmäßig, zwei Kurznotationen $\tau_1 = \tau/(v-\sqrt{v^2-1})$ und $\tau_2 = \tau/(v+\sqrt{v^2-1})$ einzuführen. Im Fall von $v = 1$ ergibt sich der aperiodische Grenzfall, der die schnellste aperiodische Annäherung an den Grenzwert κ beschreibt. Für negative Dämpfungen ($v < 0$) ergibt sich ein grundsätzlich divergentes Verhalten, das in der Phänomenologie der Periodizität dem äquivalenten positiven Betrag von v entspricht. Das Blockdiagramm-Symbol eines PT₂-Gliedes ist in Abbildung 2.5 b) dargestellt und zeigt die Sprungantwort im Falle $0 < v < 1$.

Neben Systemen 1. und 2. Ordnung können mit der gezeigten Vorgehensweise auch Systeme höherer Ordnungen auf Basis von Differentialgleichungen der Ordnung n als PT_n-Glieder beschrieben werden. Ein weiteres wichtiges System, das an dieser Stelle noch Erwähnung finden soll, ist das als

Schaltsymbol in Abbildung 2.5 c) dargestellte Totzeitglied (T_t -Glieder). Es beschreibt die verzögerte Antwort des Systems

$$y(t) = (t - \tau_t)u(t) \quad (2.17)$$

auf eine Anregung $u(t)$ und nimmt (zeitbereinigt) keinerlei Änderung an der Amplitude vor (Abbildung 2.3), sondern sorgt für eine Verschiebung der Zeitachse um die Totzeit τ_t [71].

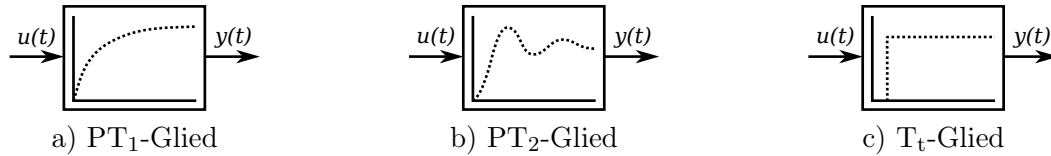


Abbildung 2.5.: Blocksymbole der Übertragungsfunktionen dynamischer Systeme

2.3. Regelungstechnische Grundlagen

Die theoretische Regelungstechnik basiert auf der Beschreibung von physikalischen Prozessen mithilfe von zeitinvarianten linearen dynamischen Systemen. Bei der Regelungstechnik kommen mehrere dynamische Systeme zum Tragen. So lassen sich der physikalische Zustand eines zu regelnden Prozesses und die beteiligten Stell- und Messglieder durch einen Systemansatz beschreiben.

Ein *Regler* ist eine technische Vorrichtung, die ein physisches System in einen gewünschten Zustand überführt [70–74]. Abbildung 2.6 zeigt den generellen Aufbau und die Bestandteile einer Regelstrecke im Blockdiagramm. Im einfachsten Fall soll bei einer Regelung eine Prozessgröße konstant gehalten werden, die als *Sollwert* bezeichnet wird. Ist der Sollwert zeitlich veränderlich, so spricht man im Allgemeinen von der *Führungsgröße* $w(t)$. Diese wird in einem Regelkreis fortlaufend mit dem *Istwert*, der rückgeführten *Regelgröße* $y(t)$, verglichen. Anhand der linearen Abweichung beider Größen, der *Regelabweichung*

$$\varepsilon(t) = w(t) - y(t) \quad (2.18)$$

wird ein Stellglied gesetzt. Aus der Regelabweichung bestimmt der Regler die *Stellgröße* $u_S(t)$, die durch das Stellglied umgesetzt wird. Durch physikalische Limitierungen können jedoch nicht alle Änderungen an $u_S(t)$ realisiert werden. So besitzen Stellglieder beispielsweise Bereichsgrenzen sowie eine Ansprechempfindlichkeit gegenüber kleinsten Änderungen, sodass sich eine *effektive Stellgröße* $u_e(t)$ ergibt [70], die das Eingangssignal der Regelstrecke darstellt. Innerhalb der Regelstrecke bildet sich die Regelgröße $y(t)$, durch das Stellverhalten des Stellglieds in Zusammenarbeit mit dem Störverhalten der externen *Störgrößen* $d(t)$ aus. Die Regelgröße $y(t)$ steht dem Regler jedoch nicht unmittelbar und ungestört zur Verfügung. Es ist ein Messglied (Sensor) erforderlich, das die Regelgröße erfasst und zusammen mit einer Messunsicherheit $z(t)$ in Form der *gemessenen Regelgröße* $y_m(t)$ an den Regler überträgt. Somit kommt es zu einer Rückkopplung, die die Basis jedes Regelungskreises darstellt, da der *Rückkopplungsweig* zur Stabilisierung der Regelgröße dient, sodass Einflüsse von Störgrößen kompensiert werden können. Ohne diese Rückkopplung von Messwerten würde es sich bei dem beschriebenen System um eine *Steuerung* handeln.

Das einfachste Übertragungsverhalten eines Systems ist beim sogenannten Proportional-Glied (P-Glied) zu finden, das als Block-Symbol in Abbildung 2.7 a) dargestellt ist. Es lässt sich durch seine

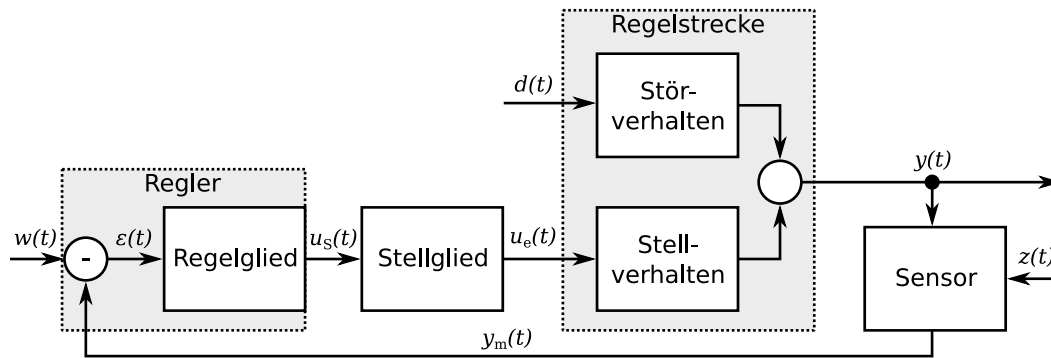


Abbildung 2.6.: Prinzipskizze einer Regelstrecke (vgl. [65, 70, 71])

zeitunabhängige lineare Verstärkung um einen Faktor κ_P charakterisieren [69, 71]:

$$y_P(t) = \kappa_P u(t) \quad (2.19)$$

$$G_P(s) = \kappa_P \quad (2.20)$$

Die Notation erfolgt an dieser Stelle als allgemeines Systemglied mit dem Eingang $u(t)$, beim Einsatz als Regler entspricht dieser der Regelabweichung $\varepsilon(t)$, da diese letztendlich zur Regelung verwendet wird. Darüber hinaus werden sogenannte Integrations-Glieder (I-Glied) verwendet, die eine zeitliche Integration der Eingangsgröße beschreiben. Die Systemantwort und die Übertragungsfunktion definieren sich über folgende Gleichungen:

$$y_I(t) = \kappa_I \int_0^t u(t') dt' \quad (2.21)$$

$$G_I(s) = \frac{\kappa_I}{s} \quad (2.22)$$

Das Blocksymbol für ein I-Glied ist in Abbildung 2.7 b) dargestellt und illustriert das zeitlich ansteigende Verhalten der Systemfunktion. Die in diesem Kontext als κ_I bezeichnete Konstante beschreibt den charakteristischen Anstieg des Systems. Neben einer Integration kann zudem eine Differentiation in Form eines Differenzier-Glieds (D-Glied) mit der Systemkenngröße κ_D als System beschreiben werden:

$$y_D(t) = \kappa_D \dot{u}(t) \quad (2.23)$$

$$G_D(s) = \kappa_D s \quad (2.24)$$

Das zu diesem System zugehörige Symbol ist in Abbildung 2.7 c) dargestellt. Werden zwei lineare Systeme verbunden, so definiert sich die Berechnung der Systemantwort durch die Art der Verbindung. Bei einer Reihenstruktur entspricht die Systemantwort dem Produkt der einzelnen Übertragungsfunktionen [44]:

$$G(s) = G_1(s)G_2(s) \quad (2.25)$$

Bei einer parallelen Anordnung hingegen ergibt sich die Gesamtantwort aus der Art der Verknüpfung. Bei einer additiven Verknüpfung ist die Summe beider Übertragungsfunktionen zu bilden, bei einer subtraktiven Verknüpfung dagegen die Differenz:

$$G(s) = G_1(s) \pm G_2(s) \quad (2.26)$$

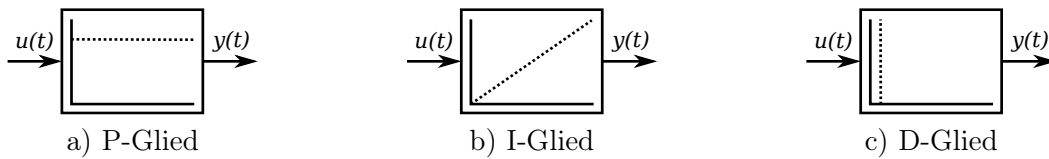


Abbildung 2.7.: Blocksymbole der Übertragungsfunktionen von PID-Reglerbestandteilen

Die einfachste Realisierung eines Reglers ist eine Zweipunktregelung. Hierbei werden für die Regelgröße zwei Schwellenwerte definiert, die das Stellglied entweder aktivieren oder deaktivieren. Das Stellglied besitzt in dieser Konfiguration nur zwei Zustände, in denen es betrieben wird. Diese Zustände sind so gewählt, dass eine Überführung in Richtung beider Schwellenwerte erfolgen kann. Ein Sperrventil, das zur Druckregelung verwendet wird, ist ein einfaches Beispiel hierfür, dieses kann entweder offen oder geschlossen sein. Ist dieses Ventil beispielsweise zwischen einer Druckgasflasche und einer Vakuumkammer (Rezipient) angebracht und der Druck im Rezipienten ist unterhalb der unteren Schwelle, so wird das Ventil geöffnet, bis der Kammerdruck die obere Schwelle erreicht und das Ventil geschlossen wird. Folglich wird ein solches System immer zwischen den beiden Schwellenwerten oszillieren, wobei jedoch auch ein Über- und Unterschwingen grundsätzlich nicht ausgeschlossen werden kann.

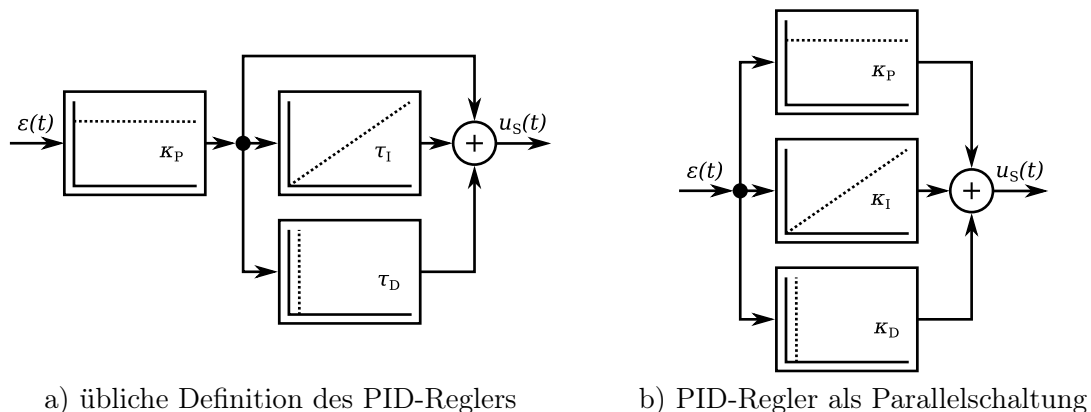


Abbildung 2.8.: Schaltungen von PID-Reglern als Blockdiagramm

Ist eine Prozessgröße mit höheren Genauigkeitsanforderungen als im Fall der Zweipunktregelung zeitlich konstant zu halten, muss ein höherer Aufwand zur Regelung betrieben werden. Das Mittel der Wahl ist in den meisten Fällen ein verallgemeinerter PID-Regler. Dieser ist ein Verbundsystem aus mehreren Regelgliedern und kann auch bei einer Nutzung von einer Teilmenge dieser Regelglieder für Regelungsaufgaben genutzt werden. Der Aufbau von PID-Reglern ist in Abbildung 2.8 in zwei Varianten dargestellt. In dieser Abbildung sind auch die namensgebenden Komponenten erkennbar. So besteht dieser aus der Kombination von P-Glied, I-Glied und D-Glied in zwei typischen Konfigurationen. Die in Abbildung 2.8 a) dargestellte Variante ist die in der Literatur gebräuchliche, da diese auf nur einem Proportional-Verstärkungsfaktor κ_P sowie zwei Zeitkonstanten für Integral- ($\tau_I = \kappa_P / \kappa_I$) und Differentialteil ($\tau_D = \kappa_D / \kappa_P$) basiert [71]. Für klassische PID-Regler hat diese Definition den Vorteil, dass man die Zeitkonstanten aus der Sprungantwort des dynamischen Systems bei der Anregung ermitteln kann. Die Sprungantwort eines PID-Reglers ist in Abbildung 2.9 dargestellt. In der Literatur gibt es verschiedene empirische Verfahren zur optimalen Einstellung eines PID-Reglers, wobei ein wendetangentenbasiertes Verfahren von ZIEGLER und

NICHOLS [75] das gebräuchlichste ist [65]. Für einen PID-Regler ergeben sich in der Darstellung mithilfe von Zeitkonstanten in der Schaltung aus Abbildung 2.8 b) folgende Gleichungen [71, 72]:

$$\dot{y}_{\text{PID}}(t) = \kappa_{\text{P}} \left(\frac{u(t)}{\tau_{\text{I}}} + \dot{u}(t) + \tau_{\text{D}} \ddot{u}(t) \right) \quad (2.27)$$

$$G_{\text{PID}}(s) = \kappa_{\text{P}} \left(1 + \frac{1}{\tau_{\text{I}}s} + \tau_{\text{D}}s \right) \quad (2.28)$$

Die Darstellung in der Übertragungsfunktion ergibt sich hier durch die Verwendung der Gleichungen 2.25 und 2.26 zusammen mit den Übertragungsfunktionen der einzelnen Glieder (vgl. Gleichungen 2.20, 2.22, 2.24). Ein PID-Regler kann grundsätzlich auch nur partiell betrieben werden, sodass man bei der Verwendung des P-Glieds zusammen mit dem I-Glied von einem PI-Glied (PI-Regler – Abbildung 2.9) spricht, analog hierzu ist auch ein PD-Glied definiert. Für die Übertragungsfunktion des PI-Glieds ergibt sich als Teilmenge von Gleichung 2.28 somit:

$$G_{\text{PI}}(s) = \kappa_{\text{P}} \left(1 + \frac{1}{\tau_{\text{I}}s} \right) \quad (2.29)$$

Daneben ist es auch möglich, eine Regelung lediglich auf der Verwendung der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Einzelemente P und I aufzubauen [72]. Der für die Konvergenz bedeutsamste Bestandteil eines PID-Reglers ist das I-Glied, dieses kann durch die Integration definitionsgemäß beliebige Größen des Ausgangssignals innerhalb des Stellbereichs des Stellglieds annehmen, während sowohl P-Glied als auch D-Glied zu Schwingungen neigen oder je nach Einstellung nicht in der Lage sind, die Regelgröße auf den Wert der Führungsgröße zu bringen. Die in dieser Arbeit entwickelten Regler basieren aufgrund der einfacheren mathematischen Berechnung im Steuerungssystem auf der Definition der Einzelverstärkungen κ_{P} , κ_{I} , κ_{D} des Regleraufbaus in Parallelschaltung aus Abbildung 2.8 b) unter Verwendung der jeweiligen Basisintervallzeit. Hierdurch ergibt sich durch ein analoges Vorgehen wie bei Gleichung 2.28 folgende Übertragungsfunktion:

$$G_{\text{PID}}(s) = \kappa_{\text{P}} + \frac{\kappa_{\text{I}}}{s} + \kappa_{\text{D}}s \quad (2.30)$$

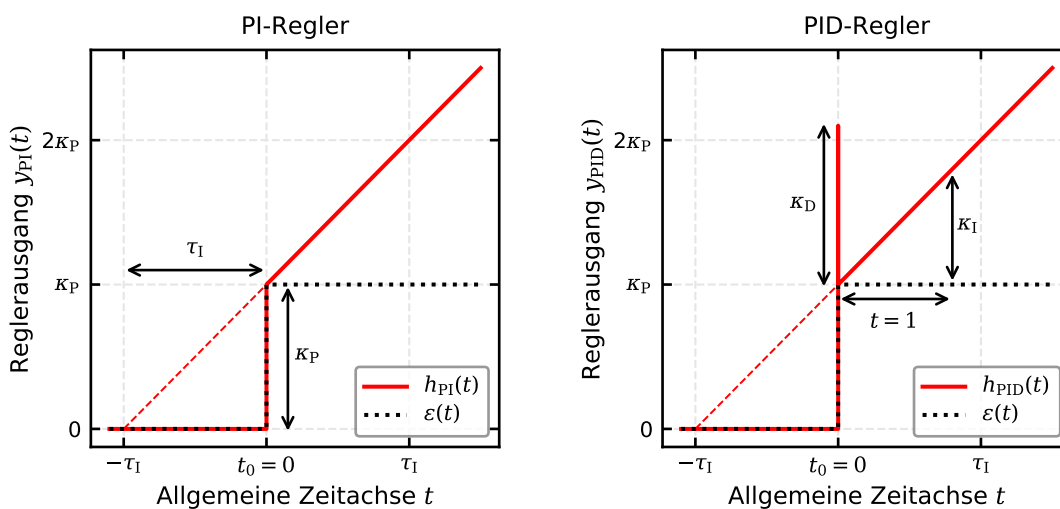


Abbildung 2.9.: Sprungantworten für $\varepsilon(t \geq 0) = 1$ von PI- und PID-Regler (vgl. [70, 72])

3. Grundlagen der elektrochemischen Festkörperelektrolytsensorik von Gasen

In diesem Kapitel erfolgt die Herleitung der wichtigsten physikalischen und chemischen Zusammenhänge zum grundlegenden Verständnis der Sensorfunktion von elektrochemischen Festkörperelektrolytsensoren (FES) für molekularen Sauerstoff (O_2).

3.1. Elektrochemische Grundgleichungen

Ein elektrochemischer Sensor dient der Nutzung einer chemischen Größe zur Erzeugung eines elektrischen Signals. Die grundlegende thermodynamische Zustandsgleichung [52, 76, 77]

$$\mathcal{G} = H - TS = \mathcal{U} + pV - TS = \mu N \quad (3.1)$$

für die freie Enthalpie \mathcal{G} (GIBBS-Potential) verbindet die Enthalpie $H = \mathcal{U} + pV$ mit der thermodynamischen Temperatur T (gemessen in Kelvin) und der Entropie S . Durch die freie Enthalpie H müssen für diese Zustandsgleichung folglich noch die innere Energie \mathcal{U} und die Druckarbeit pV , bestehend aus dem Druck p und dem Volumen V , beachtet werden. Mithilfe einer partiellen Differentiation von Gleichung 3.1 unter den Randbedingungen allgemeiner chemischer Reaktionen, also bei konstantem Druck p und konstanter Temperatur T , erhält man das chemische Potential [52, 76–79]:

$$\mu = \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial N} \right)_{p,T} \quad (3.2)$$

Für ein System aus mehreren chemischen Bestandteilen i ergibt sich für für das chemische Potential

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln(a_i) \quad (3.3)$$

jeder Einzelkomponente [77–80]. Das Formelsymbol μ_i^0 steht für das Standardpotential der Komponente i , während k_B die BOLTZMANN-Konstante ist. Bei a_i handelt es sich um die Konzentrationsaktivität der chemischen Komponente i , die über den Aktivitätskoeffizienten $\gamma_i = a_i/c_i$ mit der Konzentration c_i verknüpft ist. In der Literatur wird zur Vereinfachung oft von c_i ausgegangen, die mit der Aktivität gleichgesetzt werden kann, falls alle Moleküle der Komponente i an den chemischen Reaktionen partizipieren ($\gamma_i = 1$). Von besonderer Bedeutung ist diese Unterscheidung bei Elektrolytlösungen von Salzen, bei denen nur ein unvollständiger Dissoziationsgrad in Ionen vorliegt. Somit ist ein Teil der Konzentration der chemischen Komponente inaktiv. Befinden sich zwei unterschiedliche Systeme (I, II) im Kontakt, so sind diese im *Gleichgewicht*, falls gilt [77, 78]:

$$\mu_i(\text{I}) = \mu_i(\text{II}) \quad : \forall i \quad (3.4)$$

Das chemische Potential μ kann für elektrochemische Reaktionen basierend auf Ladungstransfers zum elektrochemischen Potential

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i e \phi_{\text{el}} \quad (3.5)$$

erweitert werden. Hierbei bezeichnet ϕ_{el} ein elektrisches Potential, e die Elementarladung eines Elektrons und z_i die Anzahl der beteiligten Ladungsträger. Stehen zwei Systeme (I, II) mit verschiedenen Aktivitäten eines chemischen Elements über einen Elektrolyten in Kontakt, der nur einen Ionenaustausch zwischen den Systemen ermöglicht, kann die elektrische Potentialdifferenz dieser Anordnung

$$\Delta\phi_{\text{el}} = \phi_{\text{elI}} - \phi_{\text{elII}} = \frac{k_{\text{B}}T}{z_i e} \ln \left(\frac{a_{\text{O}_2(\text{I})}}{a_{\text{O}_2(\text{II})}} \right) = \frac{\mathcal{R}T}{z_i F} \ln \left(\frac{a_{\text{O}_2(\text{I})}}{a_{\text{O}_2(\text{II})}} \right) = U_{\text{N0}} \quad (3.6)$$

basierend auf den Gleichungen 3.3, 3.4 und 3.5 berechnet werden. Diese Gleichung ist auch als NERNST-Gleichung [30, 77–80] für ein Zweielektrodensystem bekannt, daher wird an dieser Stelle der Index N0 eingeführt, um diese Spannung U (elektrische Potentialdifferenz) als ideale NERNST-Spannung zu kennzeichnen. In der Literatur ist für diese Größe auch von einer elektromotorischen Kraft (EMK) die Rede [77]. Die zwei alternativen Formulierungen entstehen durch die Verwendung der FARADAY-Konstante $F = N_{\text{A}}e$ und der universellen Gaskonstante $\mathcal{R} = N_{\text{A}}k_{\text{B}}$. Beide Größen hängen von der AVOGADRO-Konstante N_{A} ab [52, 76]. Gleichung 3.6 gilt für einen isothermen Zustand bei identischen Elektrodenmaterialien beider Systeme (Halbzellen eines GALVANI-Elements). Wendet man Gleichung 3.6 auf eine reale *Konzentrationszelle* zweier O_2 -Partialdrücke (p_{O_2}) an, so erhält man

$$U_{\text{N}} = U_0 + \frac{\mathcal{R}T}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2(\text{Kathode})}}{p_{\text{O}_2(\text{Anode})}} \right) \quad (3.7)$$

unter Annahme der Proportionalität von Partialdruck zu Aktivität ($p_{\text{O}_2} \propto a_{\text{O}_2}$) für die Anzahl übertragener Elektronen $z_{\text{O}_2} = 4$. Die Offsetspannung U_0 beinhaltet Abweichungen vom idealen Zustand (U_{N0}), die sich in einer Offsetverschiebung der messbaren Zellspannung U_{N} einer Konzentrationszelle ergeben können. Ausgehend von Gleichung 3.3 ist zu erkennen, dass sich eine Temperaturabweichung beider Systeme in einem Spannungsoffset äußern würde. Bezogen auf ein reales Gasgemisch beschreibt ein Partialdruck p_i den Teil des Gesamtdrucks

$$p_{\text{G}} = \sum_i p_i, \quad (3.8)$$

der von der Gaskomponente i beigetragen wird [1, 76].

3.2. Aufbau und Funktion von O_2 -Festkörperelektrolytsensoren

Festkörperelektrolytsensoren (FES) benötigen zum Betrieb, neben dem namensgebenden *Elektrolyten*, *Elektroden* aus geeigneten Funktionsmaterialien, typischerweise *Katalysatoren* für elektrochemische Reaktionen. Darüber hinaus wird für eine signifikant hohe *ionische Leitfähigkeit* in der Regel auch ein *Heizelement* benötigt, um eine geeignete Betriebstemperatur zu realisieren. Ein Heizelement kann jedoch wegfallen, falls die Umgebung die für eine ausreichende Ionenbeweglichkeit notwendige thermische Energie bereitstellen kann, beispielsweise bei Sensoren in heißen Abgassträngen oder Feuerungsanlagen.

Ausgehend von Gleichung 3.7 wird im Folgenden die technische Realisierung einer Konzentrationszelle als elektrochemischer Sensor beschrieben. So werden zwei chemische Systeme mit unterschiedlichen O_2 -Partialdrücken (p_{O_2}) vorausgesetzt. Ohne eine Barriere würde der elektrochemische Potentialunterschied zwischen beiden Systemen aufgrund eines Konzentrationsausgleichs verschwinden. Wird ein Festkörperelektrolyt als semipermeable Membran für O^{2-} -Ionen zwischen beiden Systemen unterschiedlicher p_{O_2} eingesetzt, so kann O_2 diese Membran nicht direkt passie-

ren. Durch eine solche Konfiguration muss es für einen Konzentrationsausgleich somit zu Redoxreaktionen kommen. Folglich wird O₂ an einer Elektrode oxidiert [30, 80, 81]



wobei von der allgemeinen Definition einer *Oxidation* auszugehen ist, die die Elektronenabgabe an einen Reaktionspartner beschreibt (Erhöhung der Oxidationszahl) [82]. An der anderen Elektrode erfolgt die *Reduktion*



als exakter Umkehrprozess [30, 80, 81]. Eine detailliertere Beschreibung der chemischen Prozesse erfolgt in Abschnitt 3.2.3, doch bereits anhand dieser Gleichungen ist ersichtlich, dass pro O₂-Molekül jeweils vier Elektronen e⁻ beim Ladungstransfer ausgetauscht werden (z_{O₂} = 4 in Gleichung 3.7).

3.2.1. Potentiometrisches Messprinzip von O₂-Festkörperelektrolytsensoren

Ausgehend von den Gleichungen 3.7, 3.10 und 3.9 lässt sich ein technischer Aufbau für einen potentiometrischen O₂-FES folgern, der in Abbildung 3.1 a) dargestellt ist. Dieser Aufbau wird auch als NERNST-Sensor oder λ-Sonde bezeichnet und wird insbesondere im Automobilbereich zur Einstellung des sogenannten λ-Verhältnisses bei der Kraftstoffverbrennung im Motor genutzt [1–4, 83]. Als λ-Verhältnis wird das Verhältnis von zugeführter O₂-Menge zur für die stöchiometrische Verbrennung benötigten O₂-Menge bezeichnet. Das zentrale Element des potentiometrischen O₂-FES ist der Festkörperelektrolyt für O²⁻, der zwei Gasräume mit unterschiedlichem p_{O₂} voneinander separiert und auf eine Betriebstemperatur von über 550°C aufgeheizt werden muss [84, 85]. Bei dem Festkörperelektrolyt handelt es sich meistens um YSZ (*engl. Yttria Stabilized Zirconia*) [30, 80, 81], das im Detail in Abschnitt 3.3 beschrieben wird. Werden in beiden Gasräumen Elektroden auf den Elektrolyten aufgebracht, so kann zwischen diesen die NERNST-Spannung (Gleichung 3.7) gemessen werden. Diese bildet sich aufgrund eines konzentrationsgetriebenen Nettostroms von O²⁻ in Richtung des niedrigeren p_{O₂} aus und wirkt dem Ionenstrom in Form eines dynamischen Gleichgewichts entgegen. Ausgehend von einem bekannten O₂-Partialdruck auf der Referenzseite (p_{Ref}) kann somit der zu messende O₂-Partialdruck bestimmt werden.

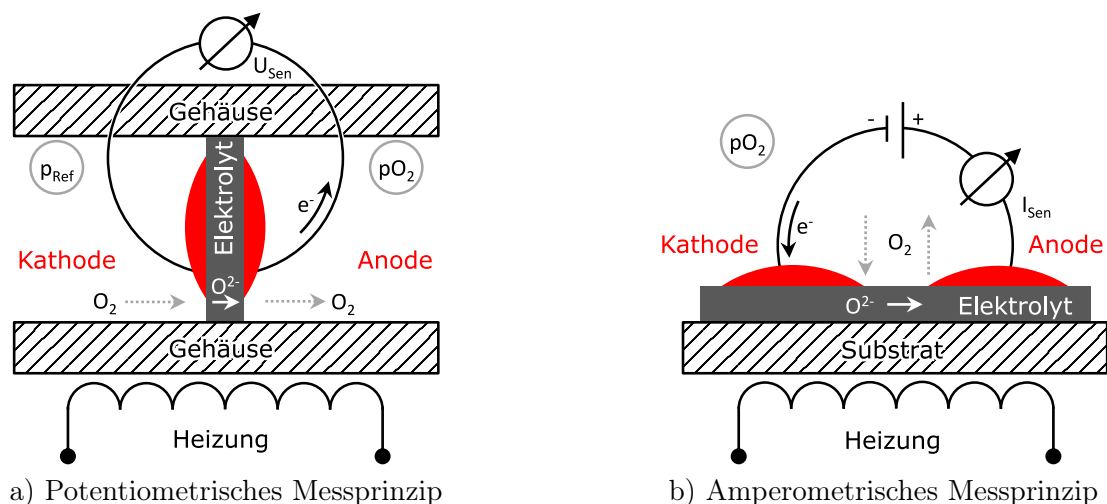


Abbildung 3.1.: Schematische Funktionsprinzipien von O₂-Sensoren

Bei der λ -Sonde im Automobil wird die Atmosphäre als Referenzgas verwendet, da der O_2 -Volumenanteil der Luft mit 20,95 %_V (bei 1013 hPa und 0°C) [1, 8] und der resultierende O_2 -Partialdruck p_{Ref} als bekannt und näherungsweise konstant angenommen werden können. Für die Bestimmung von p_{O_2} ist jedoch, wie aus Gleichung 3.7 ersichtlich, auch eine bekannte Temperatur notwendig, die folglich für ein Sensorelement bestimmt werden muss. Eine Möglichkeit zur Temperaturmessung liegt in der Nutzung der Temperaturabhängigkeit elektrischer Leiter, die in Abschnitt 3.5 beschrieben wird. In Abbildung 3.1 a) ist der schematische Aufbau derart gewählt, dass die beiden Gasräume durch eine membranartige YSZ-Schicht getrennt werden, die in einem Außengehäuse angebracht wird. Alternativ kommen sogenannte Fingersonden zum Einsatz, bei denen der Festkörperelektrolyt als einseitig verschlossener Hohlzylinder realisiert ist und mittels einer Halterung in einer Messkammer montiert wird [4, 30, 86–91]. Der Elektrolytfinger ragt hierbei in die Messkammer hinein, sodass ein zusätzliches Gehäuse entfällt, da das YSZ über eine ausreichende mechanische Stabilität verfügt, um auch konstruktionell als Strukturmaterial eingesetzt zu werden. Bei einer solchen Fingersonde wird das bekannte Referenzgas typischerweise in den Innenzylinder geleitet, während sich das unbekannte Messgas auf der Außenseite befindet.

3.2.2. Amperometrisches Messprinzip von O_2 -Festkörperelektrolytsensoren

Ein potentiometrischer O_2 -FES ist ein GALVANI-Element, das zur Umwandlung von chemischer in elektrische Energie genutzt werden kann, auch wenn die notwendige Beheizung der derzeit verfügbaren Hochtemperaturelektrolyte die Nutzbarkeit als Energiespeicher in Form einer O_2 -Konzentrationszelle einschränkt. Analog zu galvanischen Zellen kann auch beim O_2 -FES eine Spannung durch eine äußere Spannungsquelle angelegt werden, um Umkehrreaktionen und damit einen messbaren Ionenstrom zu erzeugen. Somit wird es möglich, O_2 gerichtet zwischen zwei Volumina zu pumpen [92–94]. Bringt man jedoch beide Elektroden in ein gemeinsames Messvolumen und legt eine Spannung an den beheizten Festkörperelektrolyten an, so kann man eine Abhängigkeit des Ionenstroms zum O_2 -Partialdruck p_{O_2} im Medium erkennen. Eine solche Konfiguration ist in Abbildung 3.1 b) skizziert, die Bestimmung von p_{O_2} erfolgt hierbei über die Messung eines elektrischen Stroms I_S mithilfe eines Amperometers. Die Abhängigkeit von p_{O_2} und I_S wird jedoch nur bei besonders kleinen, lokalen p_{O_2} an der Kathode vorgefunden und ist bei ausreichend hoher äußerer Pumpspannung annähernd linear. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die auf die Kathode auftreffenden O_2 -Moleküle zügig durch den Elektrolyten gepumpt werden, sodass die Anzahl der an die Kathode auftreffenden oder andiffundierenden O_2 -Moleküle den Ionenstrom begrenzt. Eine solche Diffusionsbegrenzung lässt sich für die Kathode mithilfe poröser Diffusionsbarrieren oder feiner Lochblenden realisieren, die vor dieser angebracht werden [95]. Im Vergleich zur logarithmischen Kennlinie der λ -Sonden besitzen amperometrische Sensoren insbesondere bei Vakuummessungen eine höhere Sensitivität [96]. Generell muss aber beachtet werden, dass die Sensorpumpspannung niedrig genug bleibt, sodass weder die Zersetzungsspannung des Elektrolyten überschritten wird, noch eine Elektrolyse von Wasser (H_2O) auftritt. Bei Überschreitung der Zersetzungsspannung von Wasser kann ein Sensor zur Feuchtedetektion geschaffen werden [97, 98].

Ausgehend von den bisherigen Überlegungen kann daher ein Design für einen amperometrischen Sensor in einem Schichtaufbau gewählt werden, das in Abbildung 3.2 dargestellt ist. Die in dieser Arbeit untersuchten amperometrischen O_2 -Sensorelemente des Typs VacuSen folgen dem hier gezeigten Schichtaufbau. Der grundlegende Aufbau basiert auf einem Trägersubstrat aus einer Aluminiumoxidkeramik (Al_2O_3), auf das die jeweiligen Funktionsschichten im Siebdruckverfahren (vgl. Abschnitt 4.1) aufgetragen werden. So erfolgt zunächst die Aufbringung des Festkörperelektrolyten aus YSZ und anschließend der Druck von Heizung und Elektroden. Zum Schutz

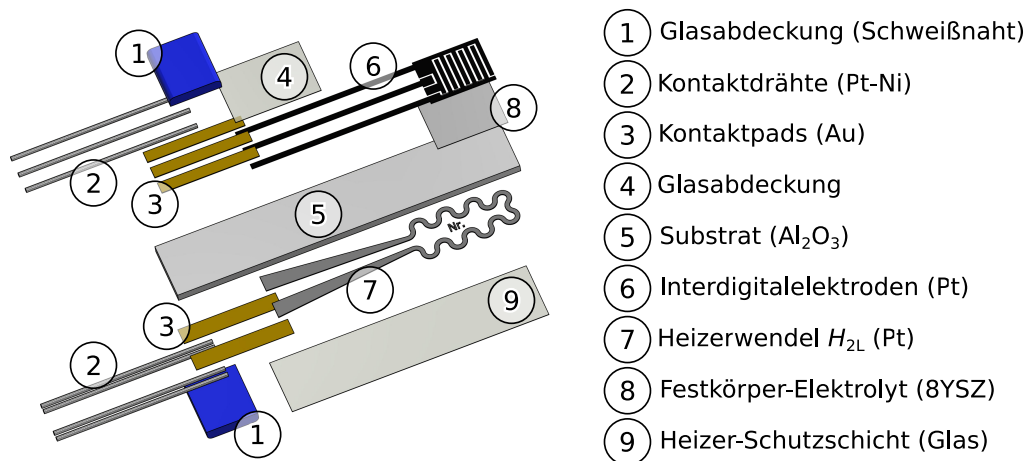


Abbildung 3.2.: Schichtaufbau eines amperometrischen O₂-Sensors (VacuSen)

der Heizung wird diese mit Ausnahme der Kontaktierungsfläche mit einer Deckschicht aus Glas versehen, eine solche Schicht wird auch auf den Übergangsbereich zwischen Elektrodenzuleitung und Gold-Kontaktflächen aufgebracht. Neben den zwei Betriebselektroden auf dem Elektrolyten ist zwischen den Arbeits-Elektroden eine dritte Elektrode, die Referenzelektrode, platziert. Diese kann analog zur Elektrochemie flüssiger Systeme [77–79] zur Einstellung des Elektrodenpotentials genutzt werden und ist im Detail von FÖRSTNER und SCHMIEL dokumentiert [19,20]. Die Elektroden können mit einer zusätzlichen Schicht aus Al₂O₃ ausgestattet werden, die als Diffusionsbarriere dient. Darüber hinaus werden insgesamt sieben Kontaktdrähte aus platinisiertem Nickeldraht auf die Gold-Kontaktflächen verschweißt und sind mit einer zusätzlichen blauen Glasabdeckung versehen. Hierbei sind die Heizerkontakte doppelt verdrahtet, um eine Vierleitermessung (vgl. Abschnitt 3.5) der Sensorheizung zu ermöglichen.

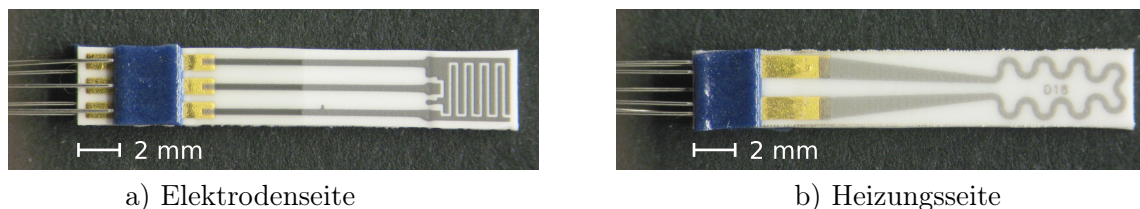


Abbildung 3.3.: Fotografie eines Siebdruck-Sensorelements (VacuSen 381D18 – VS_{2A1})

Das am IRS entwickelte amperometrische O₂-Sensorelement (VacuSen) ist zusätzlich als Fotografie in Abbildung 3.3 dargestellt. Hervorgegangen ist der VacuSen aus einer längerfristigen Sensorentwicklung [19, 20, 25–29], die in Abschnitt 1.2 beschrieben ist. Das grundlegende Design eines amperometrischen O₂-FES findet zwar mehrfach in der Literatur Erwähnung, jedoch ohne eine bekannte, konkrete, kommerziell erhältliche Umsetzung über erste Labor-Muster hinaus [6, 30, 80, 81, 89, 94, 97, 99–115]. Dieser Umstand liegt darin begründet, dass sich die technische Realisierung aufgrund zahlreicher Abhängigkeiten beim Sensorsignal von physikalischen Kenngrößen des Sensorelements als schwierig erweist. In der Literatur wird in diesem Zusammenhang auch explizit auf eine typische Drift von Nichtgleichgewichtssensoren hingewiesen [30], die sich anhand von Abschnitt 1.4 nachvollziehen lässt und die Notwendigkeit zur Entwicklung einer technischen Lösung innerhalb dieser Arbeit begründet.

3.2.3. Signalbildung über Ionenleitung

Die *Signalbildung* bei O_2 -FES basiert auf der Leitung von O^{2-} im Festkörperelektrolyt. Daher müssen diese zunächst, ausgehend von der Gasphase, nach Gleichung 3.10 gebildet und in den Elektrolyten transferiert werden. Der Gesamtprozess kann hierbei über verschiedene Reaktionspfade erfolgen, die in Abbildung 3.4 für einen amperometrischen Sensor skizziert sind. Einige Details der Reaktionsschritte, insbesondere die limitierenden Teilschritte, unterliegen noch einer wissenschaftlichen Diskussion [116–123]. Dies liegt an der Abhängigkeit der Ergebnisse von den genauen Materialzusammensetzungen samt Verunreinigungen, Kristallphasen, kristallinen Korngrößen sowie der grundlegenden Morphologie und den Versuchsparametern. Daher gibt es zu den detaillierten Einzelschritten und für ihre detaillierte Quantifizierungen noch keine geschlossene Theorie [30, 120, 124]. Im Folgenden wird der mehrheitlich als dominant angesehene Prozess mittels O_2 -Andiffusion und anschließender Oberflächendiffusion von O_2 auf einer Platin-Oberfläche qualitativ beschrieben [118, 119, 121, 125, 126].

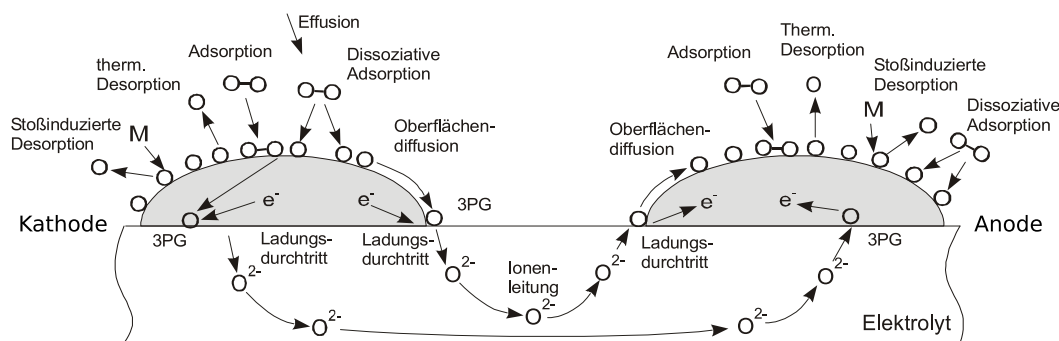


Abbildung 3.4.: Reaktionsschritte zur Signalbildung bei FES (nach [25])

Zunächst muss O_2 aus der Gasphase auf dem Sensorelement auftreffen, beispielsweise durch Diffusion innerhalb der Gasphase oder durch eine Diffusionsbarriere hindurch, die entweder durch eine poröse Keramik oder eine Lochblende realisiert sein kann [95]. Alternativ können poröse Elektroden [127] Verwendung finden. Diese Diffusionsprozesse können für das Sensorsignal limitierend sein. Im Vakuum hingegen können O_2 -Moleküle im Bereich einer molekularen Strömung auch direkt und ohne Wechselwirkung mit anderen Molekülen auftreffen. Prinzipiell kann ein O_2 -Molekül entweder auf dem Elektrolyten oder den Elektroden auftreffen. Besonders interessant ist jedoch ein Bereich in Nähe der Verbindungslinie zwischen Elektrolyt und Elektrode, die sogenannte Dreiphasengrenze (*engl. Three/Triple Phase Boundary – TPB*). Diese hat einen entscheidenden Einfluss auf die Signalbildung. Ist ein O_2 -Molekül der Gasphase (Index g) im Bereich der Elektrode aufgetroffen, so kann dieses adsorbiert (Index ad) werden, entweder über Physisorption (VAN-DER-WAALS-Kräfte) oder Chemisorption:

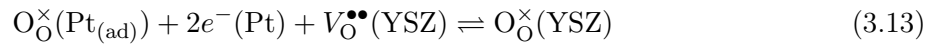


Auf einem Oberflächenplatz auf einer Platin-Elektrode wird die Dissoziation katalysiert, sodass sich adsorbierter atomarer Sauerstoff bildet:

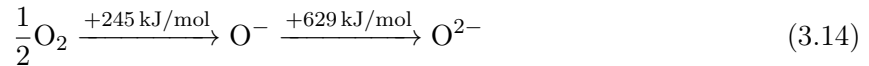


Adsorption und Dissoziation auf der Platinoberfläche sind miteinander verknüpft, sodass dieser Vorgang als *dissoziative Adsorption* bezeichnet wird. Zur Bildung von O^{2-} -Ionen im Elektrolyt erfolgt noch ein Transportprozess zur TPB über Diffusionsvorgänge. Eine sogenannte Bulk-Diffusion

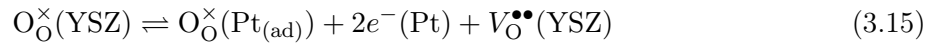
durch den Platin-Festkörper hindurch ist möglich, aber vernachlässigbar [128], der dominierende Prozess ist folglich die Oberflächendiffusion. Somit trägt die Zweiphasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt nicht maßgeblich zur Signalbildung bei. Dieses Bild kann sich jedoch ändern, wenn das Elektrodenmaterial selbst eine Leitfähigkeit für O²⁻-Ionen oder eine ausgeprägte Bulk-Diffusion besitzt [30, 80]. Alternativ ist auch ein Auftreffen der O₂-Moleküle auf den Elektrolyten mit anschließender Diffusion zur Dreiphasengrenze denkbar. Befindet sich der Sauerstoff an der Dreiphasengrenze, so kann dieser in eine Fehlstelle in Form eines O²⁻-Ions eingebaut werden. Zur Beschreibung dieses Prozesses bietet sich die Einführung der VINK-KRÖGER-Notation an. Für Fehlstellen lautet diese exemplarisch (V_A^\bullet , V_B' , V_c^\times), wobei die chemische Identität der Fehlstelle (Atome A , B , C) durch die Tiefindizes angezeigt wird. Die effektive Ladung hingegen wird durch die Hochindizes gekennzeichnet. Hierbei stehen die Symbole \bullet für eine positive Ladung, $'$ für eine negative Ladung und \times für Neutralität [80, 129]. Die chemischen Redox-Reaktionen an den Elektroden lassen sich in der VINK-KRÖGER-Notation für die Reduktion daher durch folgende Gleichung darstellen:



Die zweifache Ionisation von O₂ mit einem Energiebedarf von 874 kJ/mol ist ein stark endothermer Prozess, der sich durch



beschreiben lässt [30]. Daher ist die Verwendung von Elektroden notwendig, die diese Ionisation katalysieren. Nach der Bildung und dem anschließenden Einbau von O²⁻-Ionen in den Elektrolyten werden diese zur Gegenelektrode geleitet, an der die Oxidation



als exakter Umkehrprozess der Reduktion (Gleichung 3.13) stattfindet. Aufgrund eines lokalen Überschusses von O an der Gegenelektrode wird anschließend gasförmiges O_{2(g)} freigesetzt. Grundsätzlich ist anzumerken, dass die beschriebenen Schritte ihre Gültigkeit auch für atomaren Sauerstoff (O) behalten, es entfällt lediglich die Notwendigkeit der Dissoziation. Somit besitzen O₂-FES funktionsprinzipbedingt eine Querempfindlichkeit gegenüber O. Um nur atomaren Sauerstoff zu messen, werden beispielsweise Goldelektroden genutzt, die die dissoziative Adsorption nicht katalysieren [25, 130].

3.2.4. Kennlinie eines amperometrischen O₂-Festkörperelektrolytsensors

Beim Betrieb des in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen elektrochemischen Systems als amperometrischer Sensor weicht die für den Ionenstrom wirksame Spannung $U(I)$ beim stromdurchflossenen elektrochemischen System jedoch von der angelegten äußeren Spannung U_0 ab. Die Differenz $\eta = U_0 - U(I)$ bezeichnet man im Allgemeinen als Überspannung [77–79]. So sind beispielsweise ohmsche Widerstände entlang der Leiterbahn unvermeidbar. Diese führen zu Spannungsabfällen, die zur sogenannten Ohmschen Überspannung η_Ω zusammengefasst werden können und die Verluste im Leiter, aber auch an Kontaktwiderständen beinhalten. Neben diesen physikalischen Verlusten treten Spannungsabfälle auch in den Einzelschritten der hier beschriebenen Reaktionskette auf. So kommt es beim Ladungstransfer zu einer Durchtrittsüberspannung

$$\eta_L = \frac{k_B T}{\psi z e} \ln \left(\frac{j_L}{j_0} \right), \quad (3.16)$$

die sich aus der BUTLER-VOLMER-Gleichung

$$j_L = j_{L,\text{ox}} - j_{L,\text{red}} = j_0 \left(\exp \left(\frac{\psi z e}{k_B T} \eta_L \right) - \exp \left(\frac{(1 - \psi) z e}{k_B T} \eta_L \right) \right) \quad (3.17)$$

bestimmen lässt [77, 79]. Hierbei steht j_L für die elektrische Durchtrittsströmdichte, die sich aus den Beiträgen von der Oxidation $_{\text{ox}}$ und der Reduktion $_{\text{red}}$ zusammensetzt, j_0 ist die Austauschstromdichte. Der Faktor ψ beschreibt die Auswirkung der Potentialänderung der freien Enthalpie $\Delta \mathcal{G}$ durch die angelegte Spannung. Neben Spannungsabfällen beim Ladungsdurchtritt entsteht auch ein Spannungsabfall beim Stofftransport über Diffusion, die Diffusionsüberspannung [77, 79]

$$\eta_D = \frac{k_B T}{z e} \ln \left(1 - \frac{j_S}{j_{\text{lim}}} \right). \quad (3.18)$$

Die Größe j_S bezeichnet die elektrische Stromdichte die maximal den Wert

$$j_{\text{lim}} = z F D \frac{c_0}{\delta_N} \quad (3.19)$$

bei Abtransport sämtlicher auftreffender Ladungsträger bei gegebenem Diffusionskoeffizienten D annehmen kann [77, 79, 95]. Die Ausgangskonzentration c_0 gibt die Konzentration der O^{2-} -Ionen auf der Elektrodenoberfläche ohne Stromfluss an, die stromdurchflossen auf einen Wert c_S reduziert wird. Mit diesen Größen ist die NERNSTsche Diffusionsschicht δ_N verknüpft, die den Bereich des sich einstellenden Konzentrationsprofils charakterisiert [77, 79]. Die in Gleichungen 3.18 und 3.19 dargestellten Zusammenhänge sind für amperometrische O_2 -FES, die üblicherweise im diffusionslimitierten Bereich betrieben werden, von besonderem Interesse. Abbildung 3.5 zeigt diesen Sachverhalt für verschiedene O_2 -Partialdrücke p_{O_2} ($c_{\text{O}_2} \propto p_{\text{O}_2}$). Für einen idealen amperometrischen O_2 -FES ergibt sich eine lineare Ursprungskennlinie

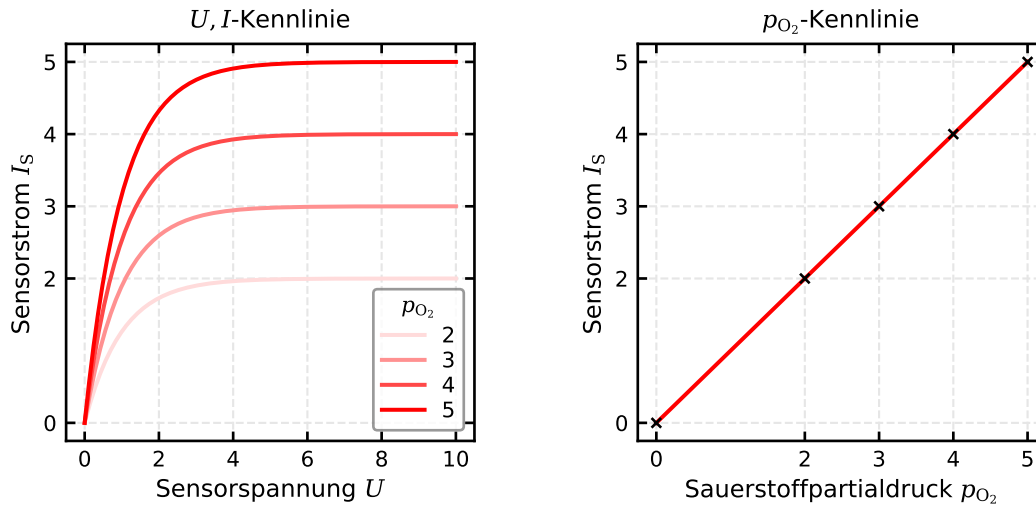
$$I_S \propto p_{\text{O}_2}. \quad (3.20)$$

Der in Abbildung 3.5 und den Gleichungen 3.18 und 3.19 beschriebene Sensorstromverlauf gilt jedoch nur unter idealen diffusionsbegrenzten Bedingungen. Hierbei ist die Konzentration der O^{2-} -Ionen auf der Kathode maßgeblich, da an dieser der Transfer in den Elektrolyten stattfindet. Wird die Zersetzungsspannung des Elektrolyten überschritten, so steigt der Strom rapide an. Bei der Überschreitung der Zersetzungsspannung eines chemischen Moleküls, das Sauerstoff beinhaltet, beispielsweise Wasser (H_2O), kommt es ebenfalls zu einem sprunghaftem Anstieg des Sensorstroms. Dieser folgt jedoch den Gleichungen 3.18 und 3.19 und es bildet sich ein zweites Sättigungsniveau aus, das zur Messung der zweiten Komponente genutzt werden kann [97].

Die lokale Konzentration der O^{2-} -Ionen auf der Elektrodenoberfläche lässt sich durch die Verwendung einer künstlichen Diffusionsbarriere derart reduzieren, dass eine Sensorbetriebsspannung U_S unterhalb relevanter Zersetzungsspannungen für eine lineare Kennlinie ausreicht. Bei der Verwendung einer Diffusionsbarriere zur Schaffung eines diffusionslimitierten Sensors gilt das 1. FICKSche Gesetz [30, 52, 76–79]

$$\mathbf{j}_t = -D \nabla c \quad (3.21)$$

mit der vektoriellen Teilchenstromdichte \mathbf{j}_t , die durch einen Konzentrationsgradienten ∇c angetrieben wird. Für die Anwendung bei elektrochemischen Sensoren lässt sich diese vektorielle Gleichung auch auf den eindimensionalen Fall für eine x -Achse entlang des Gradienten vereinfachen ($j_t = -D \frac{\partial c}{\partial x}$), um zusammen mit der Kontinuitätsgleichung $\frac{\partial j_t}{\partial x} - \frac{\partial c}{\partial t} = 0$ die allgemeine


 Abbildung 3.5.: Einheitenlose Kennlinie eines diffusionsbegrenzten amperometrischen O₂-FES

Diffusionsgleichung (2. FICKSches Gesetz) für eine Dimension

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (3.22)$$

zu erhalten [30, 52, 76–79]. Diese Gleichungen beschreiben einen durch einen Konzentrationsunterschied hervorgerufenen Diffusionsprozess und finden bei der Herleitung der Gleichungen 3.18 und 3.19 in der Literatur Anwendung [77, 79]. Sie gelten darüber hinaus auch bei der Diffusion der O²⁻-Ionen im Festkörperelektrolyten.

3.2.5. Störeffekte bei der Signalbildung

Besteht eine Temperaturdifferenz ΔT zwischen den Elektroden, so bildet sich eine Thermospannung (SEEBECK-Effekt), die als

$$U_T = \frac{k_B \Delta T}{e} \ln \left(\frac{n_1}{n_2} \right) \quad (3.23)$$

vereinfacht dargestellt werden kann [30, 52]. Diese Gleichung entspricht der NERNST-Gleichung 3.6 mit den Elektronendichten $n_{1,2}$ und kann einen Teil der Störungen der NERNST-Gleichung 3.7 in U_0 beitragen. Generell kann bei einer Messung nur ein Bruchteil β_S der zur Signalbildung zur Verfügung stehenden Energie genutzt werden. Die Leistung des Sensorsignals

$$P_S = \frac{\beta_S \mathcal{G}}{\Delta t_{AE}} \quad (3.24)$$

muss für praktische Sensoranwendungen stets größer sein als die Leistung des thermischen Rauschens (NYQUIST-Rauschen) elektrischer Schaltkreise, die durch die Strahlungsleistung

$$P_R = k_B T B \quad (3.25)$$

eines schwarzen Körpers definiert ist [30, 52]. Hierbei ist $B \approx 1/t_M$ die Bandbreite, die annähernd der reziproken Messzeit t_M entspricht, während t_{AE} in Gleichung 3.24 die Übergangszeit von Ausgangs- zu Endzustand beschreibt. Darüber hinaus ist die temperaturabhängige Querempfindlichkeit gegenüber H₂O in einem Spannungsbereich ab ca. 1,1 V zu beachten [97, 98].

3.3. Eigenschaften von Festkörperelektrolyten

Das als Festkörperelektrolyt am weitesten verbreitete Material basiert auf Zirkoniumdioxid (ZrO_2). Es war der erste entdeckte Festkörperelektrolyt für O^{2-} -Ionen (NERNST 1899) und besitzt auch heute noch eine besondere technische Bedeutung, da es als Basismaterial für λ -Sonden im Automobilbereich millionenfach eingesetzt wird [1–4].

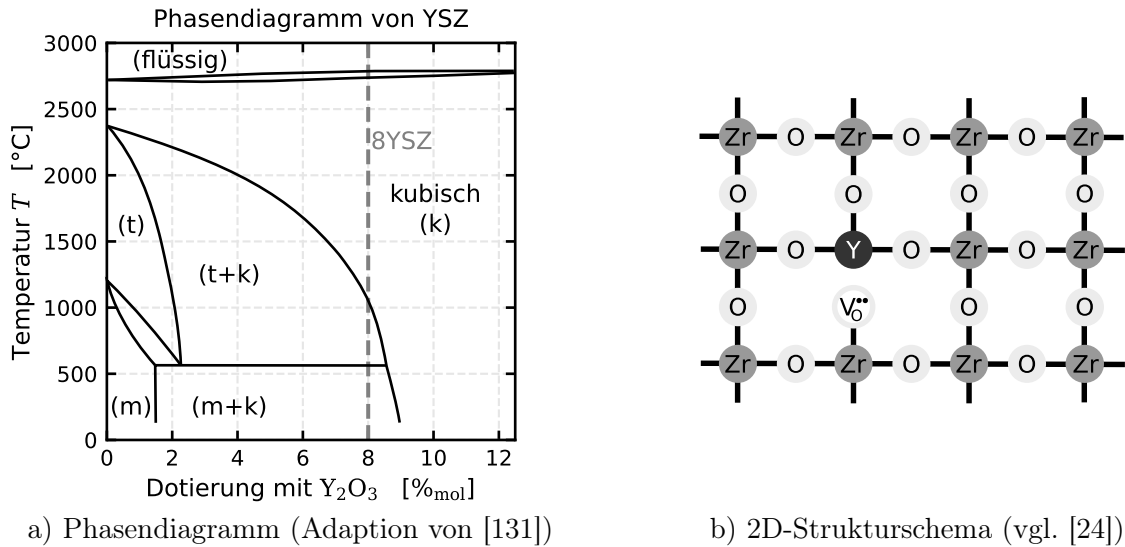
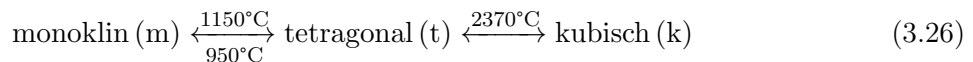


Abbildung 3.6.: Phasendiagramm und 2D-Kristallschema von YSZ

3.3.1. Kristallstruktur von YSZ

Zirkoniumdioxid (ZrO_2) tritt hauptsächlich in drei Gitterkonfigurationen auf, die sich durch folgende Umwandlungstemperaturen kennzeichnen [30]:



Demnach liegt ZrO_2 bei Raumtemperatur als monokline Gleichgewichtsphase vor. Soll eine andere Hochtemperaturphase zu niedrigeren Temperaturen oder Raumtemperatur hin metastabil stabilisiert werden, wird eine Dotierung notwendig. Von besonderem Interesse ist die Ausbildung einer kubischen Phase, da diese gegenüber der monoklinen Phase eine erhöhte Ionenleitfähigkeit besitzt. Die gebräuchlichsten Stabilisatoren sind Calcium (Ca) und Yttrium (Y), die aufgrund ihrer niedrigeren Wertigkeiten im Vergleich zum vierwertigen Zr Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter erzeugen, die die Ionenleitfähigkeit signifikant steigern [30, 80]. Der Effekt einer Dotierung von ZrO_2 mit Y_2O_3 ist in Abbildung 3.6 b) dargestellt. Durch die Dotierung bilden sich Sauerstoffleerstellen $V_O^{\bullet\bullet}$, sodass sich als Reaktionsgleichung in der VINK-KRÖGER-Notation



ergibt [80]. Ist die kubische Phase (Fluoritstruktur) als einzige Kristallstruktur bei Raumtemperatur vorhanden, so spricht man von einer vollständigen Stabilisierung. Wird zur Dotierung Y_2O_3 genutzt, bezeichnet man das resultierende Material als YSZ (*engl. Yttria Stabilized Zirconia*). Der englische Begriff verdeutlicht die Berechnungsgrundlage der Dotierung der ZrO_2 -Keramik (*Zirconia*) mit einer Y_2O_3 -Keramik (*Yttria*) auf Basis der Oxide. Somit besitzt ein 8%_{mol} stabilisiertes

YSZ (8YSZ) einen Yttriumgehalt von 16 %_{mol} relativ zum Zirkoniumgehalt. Basierend auf den Messungen von SCOTT [131] ist aus dem Phasendiagramm in Abbildung 3.6 a) ersichtlich, dass 8YSZ bei einer Sintertemperatur von etwas über 1000°C der kleinstmöglichen Dotierung mit einer vollständigen kubischen Stabilisierung entspricht. Bei einer geringeren Dotierung, z. B. mit 5 %_{mol} Y₂O₃, handelt es sich um eine partielle Stabilisierung (PSZ). Bei dieser Konzentration bildet sich überdies eine metastabile tetragonale Phase aus, die eine höhere Ionenleitfähigkeit aufweist und eine erhöhte mechanische Stabilität besitzt. Reines ZrO₂ besitzt eine besonders geringe thermische Beständigkeit, da die monokline Phase über eine signifikant abweichende Gitterkonstante im Vergleich zu den anderen Kristallphasen verfügt und es bei einer Umwandlung zu einem strukturellen Versagen kommt [80].

In einem Bereich mit zwei Phasen als Gleichgewichtszustand kann es zu Umwandlungen dieser Phasen untereinander kommen [132]. So ist 8YSZ zwar bei einer Sintertemperatur von über 1000°C kubisch vollstabilisiert und wird in der Literatur typischerweise als solches bezeichnet, jedoch ist in Abbildung 3.6 a) zu erkennen, dass bei 8YSZ in tieferen Temperaturbereichen Mischphasen hinzukommen. Prinzipiell ist eine Phasenumwandlung von 8YSZ bei längerer Exposition in Temperaturbereichen unter 1000°C und insbesondere unter thermischen Wechselbelastungen möglich.

Reine Kristallgitter mit exakter stöchiometrischer Zusammensetzung sind in der Natur die Ausnahme, Abweichungen die Regel. Neben stöchiometrischen Fehlern können Kristalldefekte auch durch Verunreinigungen und Dotierungen entstehen. Darüber hinaus gibt es noch die Möglichkeit für thermisch induzierte Gitterfehler, die sich als Punktdefekte oder makroskopische Störungen ausbilden [30, 132, 133]. Bei Punktdefekten kann zwischen Defekten auf regulären Gitterplätzen oder Zwischengitterplätzen unterschieden werden. Auf regulären Gitterplätzen gibt es die Möglichkeit, dass der Gitterplatz durch eine Fehlstelle/Leerstelle unbesetzt bleibt (SCHOTTKY-Defekt) oder von einem Fremdatom eingenommen wird. Sind eine Fehlstelle und ein Zwischengitteratom benachbart, so spricht man von einem FRENKEL-Defekt. Zudem gibt es makroskopischen Störungen, wie beispielsweise Stufen- oder Schraubenversetzungen bei linienartigen Defekten. Bei Flächendefekten hingegen spricht man von Korngrenzen [133]. Hier kann das Material auf beiden Seiten einer flächenartigen Gitterstörung als eigenständiges Kristallkorn angesehen werden. Setzt sich ein kristallines Material aus vielen dieser Grenzflächen zusammen, spricht man von einem polykristallinen Material. So bestehen viele in der Literatur untersuchte Festkörperelektrolyte, ebenso wie die in dieser Arbeit, aus polykristallinem Material [117, 134]. Jedoch sind auch Untersuchungen zu Einkristallen zu finden [117, 135].

3.3.2. Ionenleitfähigkeit von Festkörperelektrolyten

Die gesamte spezifische Leitfähigkeit σ_G eines Leiters, Halbleiters oder Isolators

$$\sigma_G = \sigma_n + \sigma_p + \sigma_{\text{Ion}} \quad (3.28)$$

ist die Summe der Leitfähigkeiten der Ladungsträger [30, 133, 136]. Hierbei bezeichnet σ_n die spezifische Leitfähigkeit von Elektronen (n-Leitung) und σ_p den Beitrag von Löchern (p-Leitung). Bei σ_{Ion} handelt es sich um die spezifische Leitfähigkeit von Ionen, bei der alle chemischen Spezies zu berücksichtigen sind. Die spezifische Leitfähigkeit einer Einzelkomponente

$$\sigma_i = n_i q_i u_i \quad (3.29)$$

setzt sich wiederum aus der Ladungsträgerdichte n_i , ihrer Ladung $q_i = z_i e$ und ihrer Beweglichkeit u_i zusammen [30, 133, 136, 137]. Die Temperaturabhängigkeit bei konstanter extrinsischer

Ladungsträgerkonzentration n_i ohne zusätzliche Bildung von Ladungsträgern, lässt sich mit der Aktivierungsenergie E_A durch ein grundlegendes ARRHENIUS-Verhalten

$$\sigma_i = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (3.30)$$

mit einem temperaturunabhängigen Faktor σ_0 beschreiben [30, 133, 136, 137]. Der Elektrolytwiderstand kann auf unterschiedliche Arten gemessen werden, jedoch ist zu gewährleisten, dass der Einfluss des Elektrodenwiderstands auf die Messung vernachlässigbar bleibt. So muss entweder eine Vierleitermessung oder aber eine Impedanzspektroskopie angewandt werden. Einige ältere Veröffentlichungen müssen mit Vorsicht betrachtet werden, da die Datengrundlage teilweise mit Zweielektrodenkonfiguration bestimmt wurde [138]. Die elektrische Leitfähigkeit des YSZ ist in Abbildung 3.7 dargestellt und lässt sich anhand folgender empirischer Gleichungen beschreiben [139]:

$$\sigma_{\text{Ion}} = 1,63 \cdot 10^2 \exp\left(\frac{-0,79 \text{ eV}}{k_B T}\right) \quad (3.31)$$

$$\sigma_n = 1,31 \cdot 10^7 \exp\left(\frac{-3,88 \text{ eV}}{k_B T}\right) p_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad (3.32)$$

$$\sigma_p = 2,35 \cdot 10^2 \exp\left(\frac{-1,67 \text{ eV}}{k_B T}\right) p_{\text{O}_2}^{+1/4} \quad (3.33)$$

Diese Gleichungen beziehen sich auf ein Einheitensystem bestehend aus eV und atm, deren Umrechnung der Grundlagenliteratur entnommen werden kann. Es gilt $1 \text{ eV} = 1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ [61, 76] und $1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ mbar}$ [52, 76]. Es ist zu beachten, dass diese Gleichungen aus [139] lediglich für 8YSZ im Temperaturbereich von 800°C bis 1050°C bei einem p_{O_2} -Bereich von 210 mbar bis 10^{-14} mbar gelten. Der ionische Ladungstransport findet bei YSZ hauptsächlich im Inneren des Kristalls und nicht auf der Oberfläche bei einer Aktivierungsenergie $E_A = 0,79 \text{ eV}$ [139] statt. Demnach wird die höchstmögliche Leitfähigkeit bei Einkristallen erzielt [30]. Die Korngrenzen bilden einen erhöhten Widerstand, wobei die O^{2-} -Ionen an den unmittelbaren Kontaktflächen einzelner Körner ohne Verunreinigungen durchtreten [140]. Innerhalb des Kornes erfolgt der Leitungsmechanismus über einen Diffusionsvorgang von Fehlstelle zu Fehlstelle. Hierbei werden auch Zwischenzustände auf Zwischengitterplätzen eingenommen [30, 132, 137].

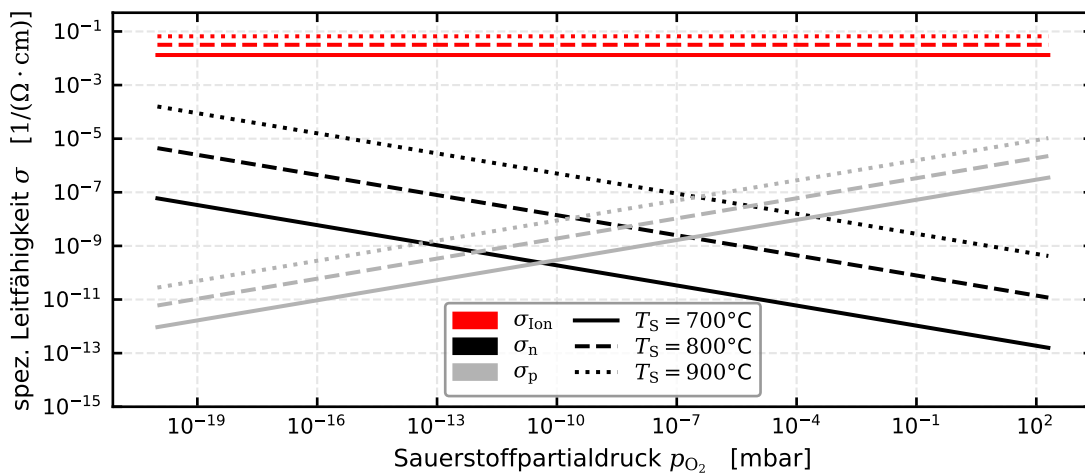


Abbildung 3.7.: Spezifische Leitfähigkeit σ von YSZ (Gleichungen 3.31, 3.32, 3.33)

3.3.3. Physikalische Eigenschaften von YSZ

Bei YSZ handelt es sich um eine Keramik, daher neigt diese bei mechanischer Belastung zu einem sprödelastischen Bruchverhalten [30]. Bei der Fertigung ist zu beachten, dass die Spannungen durch thermische Ausdehnungen der einzelnen Funktionsmaterialien mit verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten nicht zu einem Strukturversagen führen. Außerdem können mechanische Spannungen auch durch eine inhomogene Temperaturverteilung ausgelöst werden. Auch müssen etwaige mechanische Restspannungen aus dem Herstellungsprozess möglichst gering sein, damit diese nicht zur thermischen Belastung hinzukommen. Ein Elektrolyt, der mittels Siebdruck oder Inkjet-Druck (Kapitel 4) produziert wurde und somit aus einer Vielzahl von Einzelpartikeln im Nanometerbereich besteht, muss beim Sintern und Trocknen mit besonderer Vorsicht behandelt werden, um Trocknungsrisse zu vermeiden. An den Korngrenzen von polykristallinem YSZ kommt es im Temperaturbereich von ca. 200°C bis 700°C zu einer Anreicherung von Yttrium um den Faktor zwei gegenüber dem Korninneren und somit zu veränderten Eigenschaften der Ionenleitung, die sich darüber hinaus in einer gesteigerten Elektronenaustrittsarbeit äußern [30,141]. Fremdstoffe, insbesondere Silizium (Si), beeinträchtigen die Ionenleitfähigkeit, durch Anlagerung an den Korngrenzen, während die Störungsstärke durch zusätzliches Aluminiumoxid Al_2O_3 reduziert werden kann [142,143]. Es können zu diesem Zweck auch ternäre Mischungen aus ZrO_2 , Y_2O_3 und Al_2O_3 hergestellt werden, die beispielsweise in [144] untersucht wurden.

Bei YSZ sind ab einer Temperatur von 700°C Alterungserscheinungen zu beobachten, die durch eine unzureichende Stabilisierung der Lage im Zweiphasenfeld des Phasendiagramms oder durch unvermeidbare Verunreinigungen bedingt sein können [138]. Die Dielektrizitätskonstante von 8YSZ beträgt für Einkristalle $38,0 \pm 3$ [145] und ist im Bereich bis zu einer Dotierung von 12 %_{mol} nahezu konstant. Diese ist insbesondere bei der Bestimmung der Elektrodenkapazität des Sensorelements relevant. Hinsichtlich der chemischen Stabilität ist anzumerken, dass sowohl ZrO_2 als auch Al_2O_3 in einem p_{O_2} -Bereich bis hinab zu $1 \cdot 10^{-13}$ mbar als Gleichgewichtszustand nicht reduziert werden [132].

3.3.4. Alternative Elektrolytmaterialien

Alternativ zur Verwendung von YSZ als Elektrolytmaterial kann ZrO_2 auch mithilfe anderer Dotanden kubisch stabilisiert werden. Eine in der Literatur häufig verwendete Dotierung wird über die Zugabe von Ca realisiert [30,80,81,83,127,146–153]. Aber auch Magnesium (Mg), Cerium (Ce) und Lanthan (La) werden zur Stabilisierung der kubischen Struktur verwendet [30,80,81,154–158]. Von besonderem Interesse ist eine Dotierung mit Scandium (Sc), da dieses einen ähnlichen Atomradius wie Zr besitzt und die Gitterverzerrungen durch die Dotierung somit schwächer ausgeprägt sind [80,159–162]. Aber auch die Stabilisierung der tetragonalen Kristallstruktur des Zirkoniumdioxids wird als Elektrolyt für die Sensorik genutzt [163]. Weiterhin gibt es andere Oxidkeramiken mit kubischer Fluoritstruktur, die als Festkörperelektrolyt für O^{2-} -Ionen verwendet werden können [153]. Die derzeit vielversprechendste Alternative stellt das Basismaterial CeO dar, das entweder in reiner Form oder mit geeigneten Dotanden genutzt werden kann [30,80]. Jedoch unterliegt CeO Einschränkungen hinsichtlich der chemischen Beständigkeit bei reduzierenden Bedingungen, die zur Ausbildung einer stärkeren Elektronenleitung führen, durch die ein Kurzschluss entsteht [80]. Ein weiteres mögliches Elektrolytmaterial ist Bi_2O_3 , das sich durch eine besonders hohe Ionenleitung von O^{2-} -Ionen auszeichnet. Jedoch ist auch dieses Material gegenüber reduzierenden Bedingungen anfällig. Hinzu kommt zudem eine hohe Korrosionsanfälligkeit gepaart mit einem hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und geringer mechanischer Stabilität [80]. Ei-

ne weitere Alternative stellt ThO_2 dar, das bei hohen p_{O_2} jedoch zu einem p-Leiter wird und daher nur bei geringen Partialdrücken verwendet werden kann [30].

3.4. Sensorelektroden zur Detektion von O_2

Die Hauptaufgabe der Sensorelektroden liegt in der Versorgung der elektrochemischen Reaktionen mit Elektronen, daher werden Metalle oder Metalllegierungen verwendet. Von Vorteil ist eine zusätzliche katalytische Wirksamkeit zur Senkung der Aktivierungsenergien E_A der beteiligten chemischen Prozesse. Darüber hinaus müssen die Elektrodenmaterialien den thermischen, elektrischen und auch mechanischen Beanspruchungen im Sensorbetrieb standhalten [30].

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Sensorelementen werden Elektroden des Edelmetalls Platin (Pt) verwendet, das bekanntlich ein besonders guter Katalysator ist [30]. Werden die Platinelektroden durch Goldelektroden ausgetauscht, so wird die Sensitivität des Sensors gegenüber O_2 signifikant vermindert, während die immer vorhandene Querempfindlichkeit gegenüber atomarem Sauerstoff (O) dominant wird [19,20]. Platinelektroden können degenerieren, indem sich entweder Agglomerate ausbilden oder eine Sublimation stattfindet. Diese wird insbesondere durch die Anwesenheit hoher O_2 -Konzentrationen bei erhöhten Temperaturen begünstigt [164,165]. Bei einem amperometrischen O_2 -FES ist jegliche morphologische Änderung an den Elektroden zu vermeiden, da die Länge der TPB unmittelbaren Einfluss auf die Signalbildung hat und vor allem dünne Elektrodenstrukturen stabilisiert werden müssen [166]. Eine hohe Temperatur trägt einerseits direkt zu einer Steigerung des Dampfdrucks des Elektrodenmaterials bei, andererseits können sich Oxide ausbilden, die besonders flüchtig sind. So liegt PtO_2 unter Atmosphärendruck oberhalb einer Temperatur von 600°C nicht mehr als Festkörper vor, sondern befindet sich in der Gasphase [167]. Die Dissoziationstemperatur liegt im Bereich von 280°C bis 450°C [167] und bei einer Temperatur von 1100°C beträgt der Dampfdruck von PtO_2 $1 \cdot 10^{-3}$ mbar [168]. Bei einer Temperatur von 450°C lässt sich PtO_2 im Anschluss an die Exposition in einer O_2 -Atmosphäre in wenigen Atomlagen nachweisen, zudem ist die Oberfläche schwärzlich verfärbt [169,170]. Auch eine thermisch induzierte Agglomeration von Platin auf YSZ ist nicht zu vernachlässigen und wurde beispielsweise schon bei 700°C und damit deutlich unter dem Schmelzpunkt beobachtet [171,172].

Bei der Verwendung von Pt-Elektroden auf YSZ kann es zu einer Migration des Platins an der Dreiphasengrenze in das YSZ unter Ausbildung einer Mischphase kommen, die zudem einen signifikanten Effekt auf den Elektronentransfer und damit die Signalbildung hat [173]. Dieser Prozess wurde für O_2 -reiche Atmosphären im Temperaturbereich von ca. 900°C bis 1000°C beobachtet [173]. Die morphologischen Änderungen an der Grenzfläche zwischen YSZ und Pt folgen den Änderungen der Oberflächenenergie und sind abhängig von der Temperatur und p_{O_2} und reversibel [30]. Somit trägt die Ausbildung von PtO_2 nicht nur zur Degradation der Elektroden bei, sondern auch zu einer Vergrößerung einer Mischphase bei höheren Temperaturen.

Neben reinen Metallelektroden und Metalllegierungen, wie beispielsweise PtRh_x [117], werden Kombinationen aus Metall und Keramik verwendet, sogenannte Cermets (*engl. Ceramic Metals*) [30]. Cermet-Elektroden bestehen typischerweise aus einem Edelmetall und der Beimischung des Elektrolyten und dienen hauptsächlich zur Vergrößerung der Dreiphasengrenze und zur Verstärkung der Elektrodenporosität. Darüber hinaus dienen diese der zusätzlichen mechanischen Stabilisierung von Hochtemperaturelektroden. Die Elektroden der VacuSen bestehen aus einem Platin-YSZ-Cermet, das durch eine geringe Beimischung von YSZ in die Platin-Siebdruckpaste erzeugt wird. Generell ergeben sich jedoch durch die Verwendung poröser Elektroden Nachteile hinsichtlich der Vergleichbarkeit der Sensoreinzelemente [174].

3.5. Widerstandsbasierte Temperaturmessung des Sensorheizers

Die Betriebstemperatur T_S eines FES hat einen entscheidenden Einfluss auf das Sensorsignal (vgl. Gleichungen 3.31, 3.32, 3.33 und Abbildung 3.7). Zur Temperaturmessung und Temperaturregelung des Sensors und kann man den Sensorheizer verwenden, da elektrische Leiter eine Widerstandszunahme mit der Temperatur erfahren. Der spezifische Widerstand

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \rho_T + \rho_R \quad (3.34)$$

setzt sich aus einem temperaturunabhängigen ohmschen Teil ρ_R und einem temperaturabhängigen Anteil ρ_T zusammen [175]. Sowohl ρ_R als auch ρ_T stellen Materialkonstanten des jeweiligen Werkstoffs dar. Bei der Verwendung eines Materials in einer definierten Morphologie mit einer Querschnittsfläche A_L und einer Länge l ergibt sich ein Widerstand

$$R = \frac{U}{I} = \rho \frac{l}{A_L} \quad (3.35)$$

aus dem ohmschen Gesetz [50, 52, 76], der über Messungen von Strom I und Spannung U zugänglich ist. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstands kann zur Temperaturmessung genutzt werden, die in Form von Widerstandsthermometern des Typs PT100 (oder PT1000) besonders gebräuchlich ist. Die Bezeichnung ist eine Kombination aus dem Element Platin (Pt) und dem Widerstand R_0 bei der Temperatur 0°C ($T_0 = 273,15\text{ K}$). Das Platin ist in Form einer strukturierten Leiterbahn auf einem Trägersubstrat aufgetragen, sodass sich der Nennwiderstand ergibt. Für die Temperaturabhängigkeit eines PT100-Elements ergibt sich die Formel [54, 175]

$$R(T) = R_0 \cdot \left(1 + a_{\text{Pt}} (T - T_0) + b_{\text{Pt}} (T - T_0)^2 \right). \quad (3.36)$$

Bei $a_{\text{Pt}} = 3,9083 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ und $b_{\text{Pt}} = 0,5775 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ handelt es sich um empirisch bestimmte Koeffizienten der Norm *ITS-90 DIN IEC 751* [175]. Zur exakten Bestimmung der Sensortemperatur kann der stromdurchflossene Sensorheizer unmittelbar genutzt werden. Hierbei ist es notwendig, den Zusammenhang von Heizspannung und Heizstrom zu bestimmen. Es ist jedoch zu beachten, dass die Temperaturabhängigkeit des Widerstands einen variierenden spezifischen Widerstand innerhalb jeglicher Heizergeometrie bedeutet, sofern diese nicht isotherm ist. Von einer Isothermie über das gesamte Sensorelement kann jedoch nur in Spezialfällen ausgegangen werden, wenn Sensor- und Umgebungstemperatur übereinstimmen. Der messbare Gesamtwiderstand R entspricht im Allgemeinen dem Integral des temperaturabhängigen spezifischen Widerstands ρ über die Heizergeometrie. Anhand der Abbildungen 3.2 und 3.3 ist ersichtlich, dass für die VacuSen-Elemente eine im wesentlichen zweidimensionale Morphologie mit variierendem Querschnitt bei annähernd homogener Schichtdicke gewählt wurde. Basierend auf Gleichung 3.35 kann die Geometrie in einer Vereinfachung auch als Reihenschaltung vieler lokaler Widerstände entlang des Strompfades modelliert werden, die sich zum Gesamtwiderstand addieren. Dieses Vorgehen ist in Abbildung 3.8 a) für den äußeren Leitungswiderstand R_{LK} , den Kontaktwiderstand R_{KP} , den Sensorleitungswiderstand R_{LS} und den Heizerwiderstand im Elektrolytbereich R_H skizziert. Der höchste Spannungsabfall U ist an den dünnsten Abschnitten der Geometrie (R_H) zu erwarten und führt daher dort zur höchsten elektrischen Leistungsaufnahme ($P = UI$). Folglich ist zu erwarten, dass der Elektrolyt signifikant stärker erhitzt wird als die Kontaktierungen. Das gesamte Element steht in einer Wechselwirkung mit der thermischen Umgebung, die thermische Energie wird über Strahlung, Konvektion und Wärmeleitung dissipiert, sodass ein dynamischer Gleichgewichtszustand entsteht.

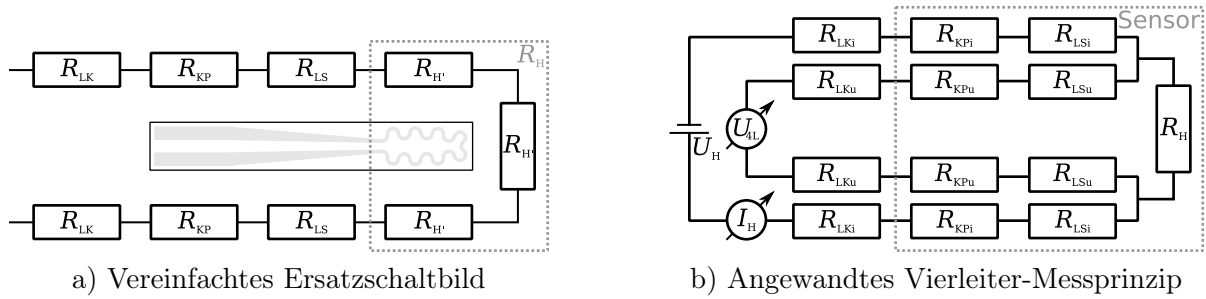


Abbildung 3.8.: Schematische Bestimmung des Heizerwiderstands

Im Bereich des Elektrolyten muss die Temperatur für die Sensorfunktion definiert und möglichst isotherm sein, daher ist es zweckmäßig, die Temperatur lokalisiert zu bestimmen. Die Störeinflüsse R_{LK} , R_{KP} und R_{LS} gilt es somit zu minimieren und R_H ungestört zu messen. Hierzu kann das in Abbildung 3.8 b) skizzierte Vierleiter-Messprinzip zur Widerstandsbestimmung angewandt werden [54]. Dieses nutzt die elektrischen Eigenschaften entsprechend der Knoten- und Maschenregeln zusammen mit dem Ohmschen Gesetz aus. Unter Verwendung eines besonders hochohmigen Potentiometers kann man den Spannungsabfall U_{4L} an R_H messen, indem man die Messleitungen auf dem Sensorelement bis zum Elektrolytbereich verlängert. Der bei dieser Messanordnung zu erwartende Fehler durch R_{LK} , R_{KP} und R_{LS} entspricht dem Anteil dieser Widerstände zum Potentiometer-Innenwiderstand. Der Heizstrom I_H wird im Versorgungsstromkreis gemessen. Hinsichtlich der Notation ergibt sich für den Gesamtsensor der Widerstand R_H und die Leistung P_H , während im Elektrolytbereich der Widerstand R_{4L} und die Leistung P_{4L} gemessen werden können. Jedoch sind auch bei dieser Messmethode Temperaturgradienten zu erwarten und das Ergebnis stellt den gewichteten Mittelwert über die betreffende Fläche dar. Daher wird für die Verwendung zur Temperaturregelung anstelle der nicht zugänglichen Elektrolyt-Temperatur T_S der sogenannte Temperaturfaktor

$$TF = \frac{R_{4L}(T)}{R_0(0^\circ\text{C})} \quad (3.37)$$

verwendet. Dieser definiert sich über das Widerstandsverhältnis des Heizerwiderstands R_{4L} im Betrieb zum Heizerwiderstand R_0 bei 0°C . Basierend auf Gleichung 3.36 lässt sich durch Auflösen dieser Gleichung nach der Temperatur unter Wechsel zur Celsiusskala der Temperatur ϑ bei der Referenztemperatur $\vartheta_0 = 0^\circ\text{C}$ die mittlere Elektrolyttemperatur

$$\vartheta_S = T - T_0 = -\frac{a_{Pt}}{2b_{Pt}} - \sqrt{\frac{a_{Pt}^2}{4b_{Pt}^2} - \frac{1 - TF}{b_{Pt}}} \quad (3.38)$$

approximieren. Messtechnisch ist der Kaltwiderstand des Sensorheizers nicht unmittelbar zugänglich, weil dieser bei einer Sensor- und Umgebungstemperatur von 0°C bestimmt werden müsste. Stattdessen kann Gleichung 3.38 benutzt werden, um den labortemperaturabhängigen Heizerwiderstand auf den Kaltwiderstand zurückzurechnen. Hierbei geht man davon aus, dass sich das Sensorelement im thermischen Gleichgewicht zur Umgebung befindet und daher die selbe Temperatur besitzt und zudem Isothermie über das Sensorelement gilt. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Bestimmung des Kaltwiderstand jedoch zu Vergleichszwecken mit den ursprünglich von der Firma *Escube* charakterisierten Sensorelementen anhand einer von *Escube* ermittelten empirischen Formel mit einer auf typische Labortemperaturen (ca. 25°C) beschränkten Gültigkeit:

$$R_0 = 1,0007R_{4L}(\vartheta_S) \exp(-0,0036\vartheta_{\text{Lab}}) \quad (3.39)$$

4. Untersuchte Methoden zur Sensorherstellung

Aufgrund des planaren Schichtaufbaus der O₂-Sensoren wurde das Siebdruckverfahren für die Herstellung der ursprünglichen Sensor-Prototypen gewählt [19, 20, 32, 38]. Das grundlegende Vorgehen beim Siebdruckverfahren und die daraus resultierenden Sensor-Charakteristika werden im Folgenden zusammen mit möglichen Alternativen kurz präsentiert. Bei allen hier vorgestellten Verfahren handelt es sich um Methoden der additiven Fertigung, prinzipiell wären jedoch auch subtraktive Verfahren möglich.

4.1. Sensorfertigung über ein Siebdruckverfahren

Beim Siebdruckverfahren (SD) handelt es sich um ein sogenanntes Dickschichtverfahren, das auf der Verwendung der namensgebenden Gewebestrukturen (Sieb) basiert und Strukturbreiten bis hinab zu 50 µm ermöglicht [176, 177]. Zur Erzeugung des Druckbildes auf einem Substrat ist zunächst eine Druckpaste mit geeigneter Viskosität notwendig, die mithilfe einer sogenannten Rakel aus Polymeren oder Gummi während des Druckprozesses durch das Gewebe gedrückt wird. Hierzu werden neben dem Funktionsmaterial (Farbpigmente für den Kunstdruck, Metall- oder Keramikpartikel für die Sensorproduktion) auch organische Binder benötigt, über die die Viskosität eingestellt wird. Für die Sensorproduktion ist es zudem essentiell, dass diese zusätzlichen, für den Sensorbetrieb unnötigen Materialien, rückstandslos entfernt werden können.

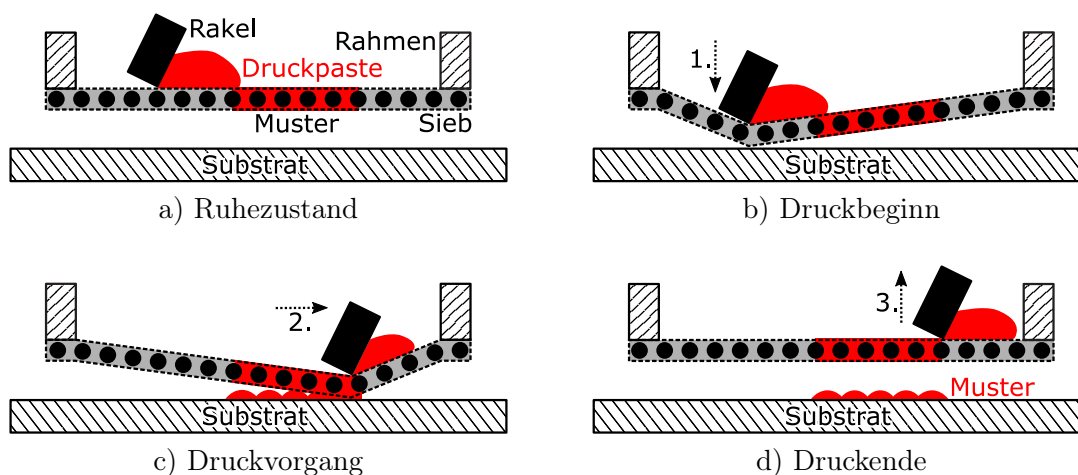


Abbildung 4.1.: Prinzipskizze des Siebdruckverfahrens

Um die Druckpaste durch das Sieb drücken zu können, ist eine Fixierung notwendig, die typischerweise in Form eines starren Metallrahmens erfolgt, auf den das Gewebe möglichst gleichmäßig gespannt werden muss. Die gleichmäßige Spannung erfordert eine besondere Expertise und dient dazu, dass sich auf das Sieb aufgebrachte Druckgeometrien nicht verziehen [177]. Die ins

Sieb integrierten Geometrien zur Sensorproduktion werden über eine dünne Polymerschablone (Fotoschablone) realisiert, die mit der Gewebestruktur verbunden ist. Die Gewebestruktur kann verschiedenartig gewählt werden. In der Regel werden Metall- oder Polymerfäden eingesetzt, die in wählbarer Dichte angeordnet werden. Hierbei gibt es zwei Einflussparameter, die Fadenzahl pro Längeneinheit und deren Dicke. Damit wird das Verhältnis von Faden zu Freiraum angepasst.

Der Druckpastenauftrag auf ein Substrat erfolgt lediglich durch die Schablonenfreiräume und durch die Gewebefreiräume und ist in den Einzelschritten in Abbildung 4.1 skizziert. Zu Beginn muss das Sieb zunächst bezüglich des Substrats ausgerichtet und mit Druckpaste geflutet werden (vgl. Abbildung 4.1 a)). Bei Druckbeginn wird ein definierter Abstand zum Substrat eingestellt und die Rakel aufgedrückt (vgl. Abbildung 4.1 b)) und anschließend in Druckrichtung verfahren. Zum Druckende werden Rakel und Sieb wieder angehoben und das Substrat entnommen.

Aufgrund dieses Vorgehens beim Siebdruck ergeben sich einige Charakteristika für die resultierenden Sensorelemente. So erkennt man anhand des skizzierten Zeitverlaufs des Drucks, dass das Sieb unterschiedlichen Spannungen und Öffnungswinkeln der Poren während des Druckprozesses unterliegt. Verfahrensbedingt sind Unterschiede in der planaren Morphologie, aber auch der Schichtdicke zu erwarten. Es ist zudem davon auszugehen, dass sich die Siebstruktur auch im Druckbild widerspiegelt, da die Druckpaste lediglich durch die Siebfreiräume gedrückt wird und sich auf dem Substrat aufgrund der hohen Viskosität nicht zwangsläufig zu einer homogenen Schicht zusammenschließen kann. Ein solches Verhalten ist in Abbildung 4.1 angedeutet. Darüber hinaus erzeugt das Sieb eine Diskretisierung der Druckkonturen, so passt die Geometrie an einem Ort entweder in den Siebfreiraum oder nicht [177]. Da die Ausrichtung der Druckgeometrie relativ zum Gitter beim gleichzeitigen Druck multipler Sensorelemente aufgrund der Diskretisierung unterschiedlich realisiert sein kann, unterscheiden sich die Einzelemente einer Charge auch in ihrer Morphologie leicht. Dieser Unterschied in der Mikromorphologie ist umso bedeutsamer, je kleiner die Strukturbreite wird und je stärker sich die Strukturbreite an die Siebfeinheit annähert. Für simple Strukturen kann auf das Sieb verzichtet und stattdessen direkt über eine Schablone gedruckt werden. So ist der Elektrolyt der Siebdruck-Sensoren dieser Arbeit über einen Schablonendruck realisiert, um die angesprochenen Nachteile zu vermeiden. In der Literatur ist das Siebdruckverfahren für die Herstellung poröser Elektrodenschichten häufig anzutreffen [115].

Nach dem Druck müssen die Funktionsschichten noch geeignet gesintert werden, um einerseits die organischen Binder der Druckpasten zu entfernen, andererseits aber auch die Einzelpartikel zu zusammenhängenden Schichten zu verbinden. Überdies kann ein geeigneter Sinterprozess auch die Ausprägung von porösen Morphologien begünstigen. Das Sintern erfolgt in einem Hochtemperaturofen bei Temperaturen, die in der Regel über 1000°C betragen und mehrere Stunden andauert. Die Details zum Sintern von Siebdruckschichten, wie beispielsweise Aufheizraten, Haltetemperaturen und assoziierte Verfahrensschritte sind nicht Gegenstand dieser Arbeit und sind in der assoziierten Literatur dargestellt [19,20,30,32,38]. Die in dieser Arbeit verwendeten Sensorelemente (VacuSen) im Siebdruckverfahren stammen von der Firma *Lamtec* und es wurden nur kleine Änderungen am Siebdruckprozess vorgenommen.

Zusammenfassend ist beim Siebdruckverfahren davon auszugehen, dass jedes Sensorelement einer Charge eine eigene Morphologie besitzt, die aufgrund des amperometrischen Messverfahrens unterschiedliche Sensorcharakteristika hervorruft. Insbesondere hinsichtlich der Miniaturisierung der Sensorelemente sind beim Siebdruckverfahren jedoch enge Grenzen gesetzt, die sich an den verfügbaren Siebfeinheiten orientieren.

4.2. Sensorfertigung mittels Inkjetdruck

Bei einem *Inkjetdrucker* handelt es sich um ein kontaktloses Verfahren zur strukturierten Dünnschichtdeposition basierend auf digitalen Druckvorlagen, wodurch das Verfahren definitionsgemäß äußerst flexibel ist. Neben der hier verwendeten Terminologie *Inkjet* ist die deutsche Bezeichnung *Tintenstrahldruck* geläufig, die insbesondere durch die Technologieverwendung für kommerziell erhältliche Drucker für die Ausgabe von Dokumenten auf Papier bekannt ist.

Über das Bedrucken von Papier, Kartonagen und flexible Polymere hinaus können einige Geräte auch optische Speichermedien in CD-Dimensionierung bedrucken. Zur Sensorfertigung hingegen wird der Druck von keramischen Trägerelementen ohne Biegeflexibilität benötigt, der von einfachen Geräten für den Bürobedarf nicht zureichend abgedeckt werden kann. Weitaus kritischer ist jedoch die exakte und reproduzierbare Positionierung der Druckschichten, die durch Bürogeräte nicht geleistet werden kann, selbst wenn diese planare Elemente bedrucken können. Daher ist beim Inkjetdruck von Funktionsschichten für Festkörperelektrolytsensoren die Verwendung von Spezialgeräten für Laboranwendungen vonnöten, die sich durch hohe Freiheitsgrade bei den Druckkonfigurationen kennzeichnen.

Solche Freiheitsgrade werden insbesondere aufgrund der Tatsache benötigt, dass die vollständige Erzeugung eines Festkörperelektrolytsensors mindestens zwei unterschiedliche Funktionsmaterialien erfordert. Eine Möglichkeit des Sensordrucks liegt in der Verwendung von keramischen Trägersubstraten, die lediglich als mechanischer Träger und elektrischer Isolator dienen, zusammen mit dem Druck von Elektroden und Elektrolyten. Alternativ kann auch ein Elektrolytsubstrat mit Elektroden bedruckt werden. Hierbei ist es überdies notwendig, eine geeignete elektrische Isolation für das benötigte Hezelement aufzubringen. So müssen beim FES-Rapid-Prototyping mindestens zwei geeignete Tinten erstellt werden. Diese können entweder auf einer Lösung der zu druckenden Funktionsmaterialien oder aber der Suspension von Nanopartikeln des Funktionsmaterials in einer Trägerlösung basieren. Die für diese Arbeit verwendete Konfiguration konzentriert sich schwerpunktmäßig auf die Verwendung von Nanopartikel-Suspensionen zum Druck von Elektrolyt und Elektroden. Die hierfür ausgewählten Funktionsmaterialien sind, in Fortführung der bisherigen Arbeiten [178, 179] in der Arbeitsgruppe Gassensorik am IRS, eine Platinsuspension des Herstellers *Heraeus* (Pt 100-30) sowie 4%_{mol}-stabilisiertes YSZ-Nanopulver des Anbieters *Tosoh*.

Grundsätzlich wird für den Inkjetdruck ein rechteckiges Raster verwendet, in das das jeweilige Druckbild übersetzt werden muss, wodurch sich ein Problem der Diskretisierung ergibt. Ist das rechteckige Druckraster erzeugt, so kann das Druckbild von einem Inkjetdrucker über Drucktropfen auf ein Substrat aufgetragen werden. Die Tropfen werden erzeugt, indem eine geeignete Tinte durch die Düsen gedrückt wird. Zur Positionierung der Drucktropfen auf dem Substrat werden zwei Translationsbewegungen genutzt, die eine Ebene aufspannen. Meistens übernimmt der Druckkopf eine der Translationsbewegungen, während das Substrat die zweite Translationsbewegung senkrecht zu der des Druckkopfs vollführt. Hierbei wird zunächst der Druckkopf bewegt, bis eine Zeile des Rechteckrasters abgeschlossen ist (Druckrichtung), erst danach wird durch die Substratbewegung um eine Rasterlänge die nächste Zeile begonnen. Während dieser Bewegungen wird die Tinte gezielt durch den Druckkopf an den im Druckmuster definierten Positionen berührungslos ausgestoßen und das Druckbild erzeugt.

In der Arbeitsgruppe Gassensorik des IRS wird ein Inkjetdrucker des Typs *Material Printer 2831* (DMP2831) von *Fujifilm Dimatix Inc.* [180] zur Erforschung eines möglichen Rapid Prototypings von Sensorelementen genutzt. Ein erster funktionsfähiger Sensor-Prototyp im Inkjetverfahren wurde von SCHWARZWÄLDER [178] hergestellt und im Zuge dieser Arbeit mithilfe der in Kapitel 7

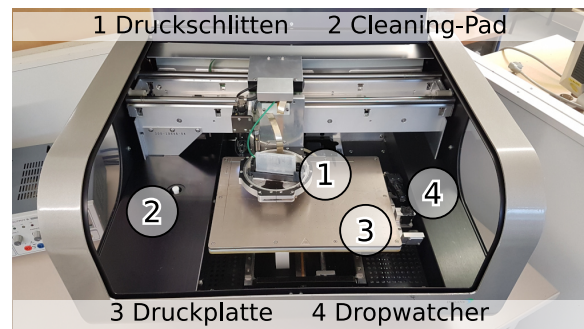
4 Untersuchte Methoden zur Sensorherstellung

erläuterten Sensorelektronik vermessen. Zusammen mit einer Erläuterung der Herstellungsmethodik wurden die Ergebnisse von SCHWARZWÄLDER erstmals dokumentiert [178].

Der Inkjetdrucker ist in Abbildung 4.2 zusammen mit den wesentlichen Funktionselementen dargestellt. Ein PC mit einer geeigneten Treibersoftware wird zur Steuerung des Digitaldrucks benötigt. Für den eigentlichen Druckvorgang mittels Inkjetdruck ist zunächst ein Sensorsubstrat notwendig, das auf der Druckplatte aufgelegt und ausgerichtet wird. Hierzu dient eine am Druckkopf angebrachte Kamera, mit der Referenzpunkte erfasst werden können. Hierzu kann beispielsweise eine der Substratecken dienen, oder aber eigens aufgedruckte Positionsmarken. So kann diese Referenzposition mithilfe der Software gespeichert werden und findet beim späteren Druck Berücksichtigung, da das Druckmuster an dieser Stelle beginnt. Auch ein Winkel von Substrat zu Druckrichtung kann mithilfe der Kamera vermessen und durch Drehung der Druckplatte kompensiert werden [180].



a) Druckersystem



b) Funktionale Komponenten

Abbildung 4.2.: Der Inkjetdrucker Fujifilm Dimatix Material Printer 2831

Im Wesentlichen wird der Druckschlitten angesteuert, der eine lineare Translation ausführt. Durch eine zweite Translationsbewegung der Druckplatte senkrecht zur Bewegung des Druckschlittens kann ein integrierter Druckkopf in einer Ebene verschoben werden. Die Relativposition des Druckkopfs und der darin enthaltenen Düsen wird hierbei mit der digitalen Druckvorlage verglichen und es werden gezielt Tropfen ausgestoßen, daher handelt es sich bei diesem Drucker um ein Gerät nach dem Drop-on-Demand Prinzip (DoD). Der Tropfenausstoß erfolgt unter Nutzung des in Abbildung 4.3 dargestellten inversen piezoelektrischen Effekts. Somit erfolgt der Tropfenausstoß rein über die mechanische Volumenverdrängung der Tinte, indem der in den Tintenkanal eingebaute Piezokristall durch Anlegen einer elektrischen Spannung \tilde{U} ausgedehnt oder kontrahiert wird [181]. Zum kontrollierten Tropfenausstoß muss der Zeitverlauf (Waveform) der angelegten Spannung \tilde{U} definiert und optimiert werden. In der Regel werden nicht nur einfache Rechteckimpulse, sondern verschiedenartige Signalverläufe angelegt. Während der Zeitabschnitte ohne Tropfenausstoß wird zudem eine Ruhe-Waveform angelegt, die hinsichtlich der Energieübertragung nicht für eine Tropfenbildung ausreicht. Die Tinte wird demnach in Bewegung gehalten, sodass das Risiko eines Eintrocknens der Düsen verringert wird.

Neben diesem Druckprinzip gibt es weitere Möglichkeiten zur Erzeugung eines Tropfenausstoßes, beispielsweise über eine Erhitzung der Tinte beim thermischen Inkjetdruck. Der thermische Inkjetdruck wird typischerweise für kommerzielle Büro-Drucker verwendet, wodurch sich diese nur schwer zum Rapid Prototyping für Sensorelemente nutzen lassen, da hierzu eine geeignete Tinte entwickelt werden müsste, die nicht zu einer Eintrocknung der Düsen führt.

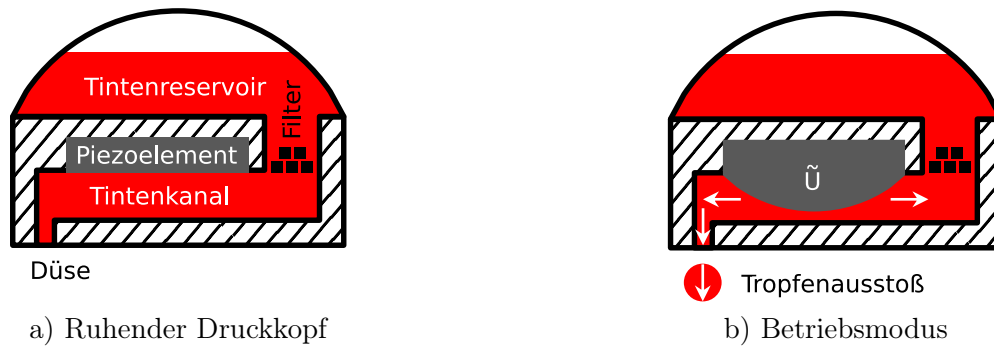


Abbildung 4.3.: Funktionsprinzip eines DoD Piezo-Inkjetdruckers

4.3. Sensorfertigung mithilfe eines Photolithographie-PVD-Verfahrens

Eine weitere Alternative zur Sensorfertigung stellt das PVD-Verfahren (*engl. Physical Vapor Deposition*) über einen Sputter-Prozess mit einer Strukturierung durch Photolithographie dar. Durch ein PVD-Verfahren lassen sich prinzipiell sehr dünne und homogene Schichten herstellen [182–184]. Eine Photolithographie ermöglicht Strukturbreiten, die den zuvor präsentierten Methoden um Größenordnungen überlegen sind. Dies ist relativ leicht an der hochoptimierten Fertigung moderner Elektronik ersichtlich, die zur Zeit bei PC-Prozessoren Transistorstrukturbreiten von 14 nm erreicht hat [185]. Im Bereich der SoC (*engl. System on a Chip*) für mobile Produkte hingegen werden derzeit sogar Strukturbreiten von 7 nm erreicht [186, 187].

Der Sputter-Prozess basiert im Wesentlichen auf der Impulserhaltung. Ionen werden in Richtung eines Festkörpers (Target) beschleunigt und übertragen ihren Impuls mittels Kollision auf diesen [182–184]. Durch diesen Impulsübertrag können Atome aus dem Target herausgelöst werden (Sputtern), die folglich in der Umgebung abgelagert werden, wobei eine Vorzugsrichtung senkrecht zur Targetoberfläche zu erwarten ist. Dieser Vorgang ist in Abbildung 4.4 für ein Argonplasma skizziert. Argon (Ar) ist ein für den PVD-Prozess gebräuchliches Gas, da es ein kostengünstiges und hochverfügbares Edelgas ist, das mit 0,93 %_V das dritthäufigste Gas der Erdatmosphäre ist [8]. Von besonderer Bedeutung ist die vollständig gefüllte Elektronenschale, also die Edelgaseigenschaft, da hierdurch keine Reaktion mit dem Targetmaterial zu erwarten ist. Zur Bildung des Argonplasmas werden entweder ein konstantes Hochspannungsfeld oder aber elektrische Wechselfelder unterschiedlicher Frequenzen verwendet. In einer verdünnten Gasumgebung kann das Argongas durch Elektronenentzug stabil ionisiert werden, da durch die Erhöhung der mittleren freien Weglänge bei sinkendem Druck die Wechselwirkung der Teilchen untereinander reduziert ist. Zur Beschleunigung der Argonionen (Ar^+) auf das Target wird dieses als Kathode negativ aufgeladen. So wird auf der gegenüberliegenden Seite das Targetmaterial, beispielsweise Platin, abgeschieden. Während die Metallabscheidung direkt erfolgt, ergeben sich bei der Abscheidung von Oxidkeramiken zwei Möglichkeiten. Zum einen kann eine Keramik analog zum Metall direkt abgeschieden werden, jedoch ist die Rate der Abscheidung gegenüber einem Metall deutlich verringert. Zum anderen kann auch ein reaktiver Sputterprozess verwendet werden. Hierbei wird ein Metalltarget eingesetzt und gezielt Sauerstoff O_2 als Reaktionsgas in die Vakuumkammer eingelassen, sodass das gesputterte Metall im Flug oxidiert werden kann. In der Literatur finden sich bereits verschiedene Realisierungen und Untersuchungen an PVD-Sensorfunktionsschichten für Platin [171] und YSZ [188, 189].

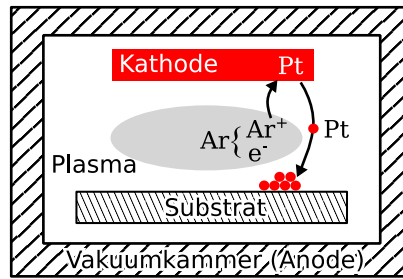


Abbildung 4.4.: Prinzipskizze des Sputter-Verfahrens

Ein PVD-Prozess deponiert das gesputterte Material homogen und unstrukturiert. Soll dieses als Funktionsschicht eines Sensors genutzt werden, so muss die Schicht noch strukturiert werden. Eine Nachbehandlung, beispielsweise mithilfe der Verdampfung über einen Laser, ist zwar möglich, kann aber bei einem gestapeltem Schichtsystem wie dem in Abbildung 3.2 skizzierten amperometrischen O_2 -FES die unteren Funktionsschichten beschädigen. Eine schonendere Methode der Strukturierung ist die Photolithographie [183,184], die auch zur Erzeugung von integrierten Schaltkreisen verwendet wird. Das Verfahren besteht aus mehreren Einzelschritten und ist in Abbildung 4.5 skizziert. Zunächst wird das Substrat mit einem Photolack versehen und anschließend mithilfe einer Lithographiemaske mit der geometrischen Struktur belichtet. Handelt es sich, wie in der Abbildung, um ein sogenanntes Lift-Off-Verfahren, so wird der Photolack mithilfe einer Chemikalie behandelt, sodass ein Negativmuster belassen wird, indem die belichteten Abschnitte nasschemisch entfernt werden. Darauf folgt der eigentliche PVD-Prozess und somit die Beschichtung mit einem Funktionsmaterial. In einem zweiten nasschemischen Prozess wird anschließend ein Lift-Off durchgeführt, sodass der verbleibende Photolack zusammen mit der darauf deponierten Schicht entfernt wird und somit die gewünschte Geometrie realisiert ist. Hierbei erweist es sich als vorteilhaft, das Negativmuster mit den in Abbildung 4.5 d) skizzierten verjüngenden Flanken zu realisieren. Hierdurch wird die Beschichtung dieser vermindert, der zweite nasschemische Prozessschritt kann unmittelbar am Photolack angreifen und wird somit vereinfacht.

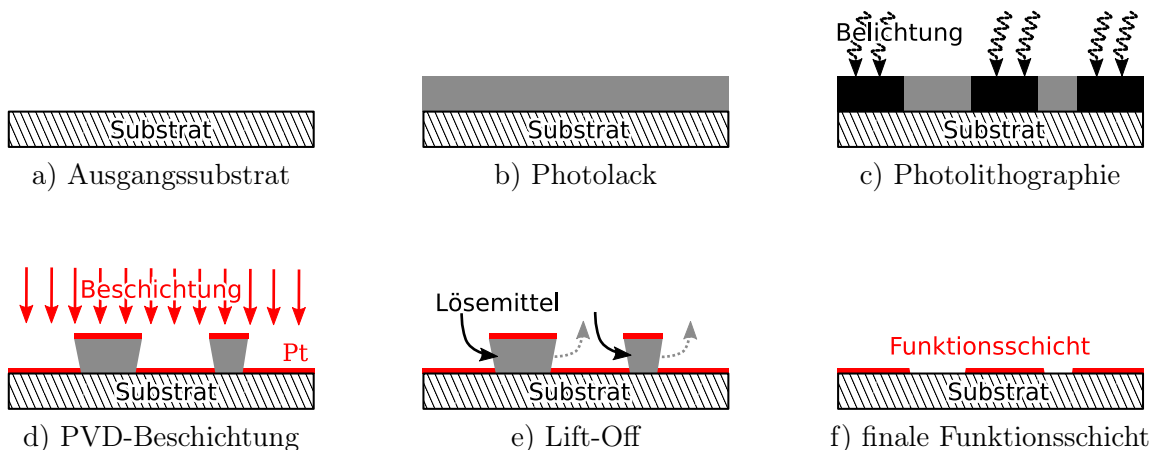


Abbildung 4.5.: Strukturierung mittels Photolithographie nach dem Lift-Off-Verfahren

5. Methodik und erste Ergebnisse

5.1. Versuchsaufbau und Messmethodik

Ausgehend von der in Abschnitt 1.4 aufgezeigten Driftproblematik der amperometrischen O₂-FES (*VacuSen*) gilt es, diese im ersten Schritt zu charakterisieren und eine Drift zu quantifizieren. Hierfür bietet es sich an, zunächst eine systematische Bestandsaufnahme der vorhandenen Sensoren anzufertigen, die als Basis für weitere Sensorsystemoptimierungen dienen kann. Es wird ein lösungsorientierter Ansatz gewählt, der der Optimierung des Gesamtsystems dient, da Detailuntersuchungen der einzelnen Sensorbestandteile in der Literatur (vgl. Kapitel 3) ausgiebig beschrieben sind, wenn auch ohne allgemeingültigen Konsens. Dies bedeutet, dass als Folge von Messergebnissen und deren Interpretation direkt eine neue Sensorvariante entwickelt und erprobt wird. Die in Kapitel 4 präsentierten alternativen Fertigungsmethoden befinden sich hinsichtlich einer Sensorrealisierung noch in der technischen Umsetzungs- und Optimierungsphase. Daher und aus Gründen der Vergleichbarkeit wird der erste Ansatz einer Optimierung von Sensorelementen im Siebdruckverfahren (SD) gewählt. Die Entwicklung einer optimierten Sensorgeneration in einem Siebdruckverfahren besitzt darüber hinaus den Vorteil, dass eine einfachere Vergleichbarkeit der Resultate gewährleistet werden kann. Zudem kann für eine solche Variante die bestehende Laborausstattung zur Sensorcharakterisierung unmittelbar genutzt werden.

5.1.1. Verwendung von LabView als Messplattform

Die Grundlage der hier vorliegenden Arbeit stellt die digitale und automatisierte Datenerfassung mittels selbstentwickelter *LabView*-Programme dar. So wurden die Programm-Versionen *LabView 8.6* bis *LabView 2016* von *National Instruments* zur Programmierung und den Betrieb von Messsoftware verwendet. Bei *LabView* handelt es sich um eine grafische Programmiersprache, die zur Laufzeit interpretiert wird, die aber auch genutzt werden kann, um ausführbare Windows-Programme im .exe-Format zu erstellen. Diese benötigen jedoch noch eine zusätzliche, proprietäre, aber kostenfreie Laufzeitbibliothek. Die Entscheidung für *LabView* fiel aufgrund der historischen Verwendung dieser Programmiersprache innerhalb der Arbeitsgruppe Gassensorik und der verhältnismäßig guten Übersichtlichkeit des generierten Programmcodes als Ablaufdiagramm in Blockform. Darüber hinaus wurde vom Autor ein *LabView*-Treiber für die verwendeten Industrie-Elektroniken zum Sensorbetrieb [40] sowie ein weiterer *LabView*-basierter Messstand bei *Interpane* bereits im Vorfeld dieser Arbeit erstellt. Die in diesem Kontext gesammelten Erfahrungen waren somit unmittelbar für die hier präsentierten Aufbauten und Messungen nutzbar.

5.1.2. Laborausstattung und Versuchsaufbau

Der Arbeitsgruppe Gassensorik stehen in den Laborräumen des IRS verschiedene Messgeräte zur Sensorcharakterisierung zur Verfügung. So ist eine Sensorcharakterisierung über Multimeter und

Netzteile möglich, dies hat jedoch den entscheidenden Nachteil, dass an einem Aufbau nur ein Sensor charakterisiert werden kann und diese Charakterisierung zudem manuell durchgeführt werden muss. Angesichts der zeitlichen Ausdehnung der Sensordrift ist zur Erzielung aussagekräftiger Ergebnisse ein automatisiertes Verfahren zu bevorzugen. Darüber hinaus bietet es sich an, mehrere Sensorsysteme simultan zu vermessen, um so die Datengrundlage zu verbessern und einen unmittelbaren Vergleich der parallel vermessenen Sensorsysteme durchführen zu können.

Da die Zielsetzung dieser Arbeit einen optimierten O₂-FES für die Messung im Vakuum vorsieht, ist die Verwendung einer geeigneten Vakuumkammer notwendig. Zu Beginn der Untersuchungen existierte lediglich ein auf einem Labortisch montierter Aufbau, bestehend aus einem Doppelkreuzstück aus Edelstahl mit CF160-Dichtungen (*ConFlat*) als Rezipient. Dieser ist inzwischen um einen zweiten Aufbau basierend auf einem Doppelkreuzstück mit CF100 Dichtungen ergänzt. Beide Teststände wurden im Rahmen einer betreuten studentischen Arbeit [190] zur Konstruktion eines Messaufbaus neu aufgebaut und sind in ihrer derzeitigen Realisierung zusammen mit dem Teststand für Messungen unter Atmosphärendruck von SCHERER in Abbildung 5.1 dargestellt.

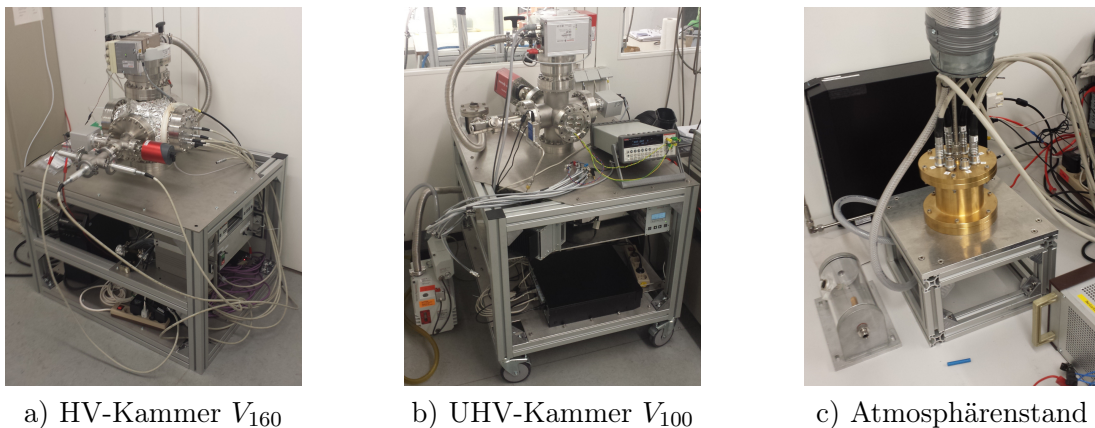


Abbildung 5.1.: Teststände zur Sensorcharakterisierung

Die Vakuumteststände bestehen grundsätzlich aus einem zweistufigen Pumpensystem aus jeweils einer zweistufigen Drehschieberpumpe zur Vorvakuumerzeugung sowie einer Turbomolekularpumpe. Für die CF160 Kammer kommen hierbei eine *Pfeiffer DUO 10M* sowie eine *Pfeiffer TMU 521 YP* zum Einsatz, während die CF100 Kammer mittels einer *Pfeiffer DUO 20M* sowie einer *Pfeiffer HiPace 300 M* evakuiert wird. Zur Vermeidung von Öldämpfen in der Vakuumkammer ist jeweils ein passender Ölnebelabscheider auf den Drehschieberpumpen montiert und zusätzlich jeweils eine Zeolithfalle des Typs *Pfeiffer ZFO 25* in der Vorvakuumleitung integriert und durch den Messaufbau fixiert. Für die Drehschieberpumpen wird ein spezielles synthetisches Betriebsmittel mit besonders niedrigem Dampfdruck verwendet (*Pfeiffer F4 / Fomblin* – Perfluorpolyether), da sich ein erheblicher Ölstrom ins Ultrahochvakuum (UHV) bei der Verwendung des Standardöls für O₂-Anwendungen (*Pfeiffer D1*) ergeben hat. Zur einfachen Notation werden die Versuchsaufbauten für Vakuummessungen im Folgenden über die Dimensionierung der Hauptanschlussflansche als V_{100} und V_{160} bezeichnet.

Für die Messung des Gesamtdrucks wurden innerhalb dieser Arbeit mehrere Geräte verwendet, die teilweise auch aufgrund von Alterungseffekten ersetzt werden mussten. So wurden anfangs bei der Verwendung der einzelnen Vakuumkammer auf CF160-Basis (V_{160}) zwei Manometer des Herstellers *Pfeiffer* eingesetzt. Der Manometer-Betrieb erfolgt an zwei kompatiblen Manometer-Steuergeräten des Typs *TPG 261*. Neben einem kapazitiven Manometer *CMR 375* fand ein Kombinations-Manometer (PIRANI und Kaltkathode) *PKR 251* Anwendung. Dieses Kombinations-Manometer

wurde defektbedingt durch zwei Kombinations-Manometer (PIRANI und BAYARD-ALPERD) des Herstellers *Vacom* mit der Typbezeichnung *Atmion* ersetzt. Die neuen Kombinations-Manometer stellen derzeit die Standard-Druckerfassung für beide Vakuum-Messstände dar. Alle Manometer können jeweils mit selbstentwickelten LabView-Treibern digital über eine COM-Schnittstelle erfasst werden. Neben der Erfassung des Totaldrucks besteht zudem die Möglichkeit, ein Massenspektrometer des Typs *QMG 220* von *Pfeiffer* zur Quantifizierung der Restgaszusammensetzung zu nutzen. Hierfür wird die mitgelieferte Betriebssoftware *Quadera* genutzt, die anhand selbstangepasster LabView-Software ebenfalls digital genutzt werden kann.

Für den kontrollierten Gaseinlass in die Vakuumrezipienten stand anfangs lediglich ein steuerbares Vakuum-Ventil des Typs *UDV 146* von *Pfeiffer* zur Verfügung, das mithilfe einer analogen Regelungselektronik des Typs *RVG 050 C* von *Pfeiffer* geregelt werden kann. Hierzu wird ein logarithmierter Analogausgang (0 V – 10 V) eines Manometers sowie ein analoges Steuersignal (Sollwert) gleicher Art benötigt. Zur Realisierung einer automatisierbaren Druckregelung kann eine SPS-Industriesteuerung des Typs *BC9000* von *Beckhoff* unter Verwendung analoger Ausgangsmodule (0 V – 10 V) des Typs *KL4002* zusammen mit selbstentwickelten LabView-Treibern verwendet werden. Im Zuge der Erweiterung der Laborausstattung um den zweiten Versuchsstand V_{100} wurde ein Wechsel auf digitale Massenflussregler des Typs *MF1* von *MKS Instruments* vollzogen, um eine direkte digitale Druckregelung in der Messsoftware realisieren zu können, neben Erwägungen der Wirtschaftlichkeit. Diese Massenflussregler (MFCs - *engl. Mass Flow Controller*) sind für die im Kontext dieser Arbeit notwendigen Messungen für das Hochvakuum (HV) erprobt und qualifiziert worden. Die Eignung der eingesetzten MFCs für HV-Anwendungen ist mittels der Messungen ab Kapitel 6 nachvollziehbar, während sich die Messungen in diesem Kapitel auf die Verwendung der ursprünglichen Analogregelung beschränken. Als Messgas wurde einerseits synthetische Luft der Firma *Linde* mit einem O_2 -Gehalt von 20 %_V und einem N_2 -Gehalt von 80 %_V für die Langzeittests eingesetzt, andererseits wurde für Kurzzeittests, ähnlich zur prinzipiellen Funktionsweise von λ -Sonden, auf Umgebungsluft als Referenzmedium mit einem O_2 -Volumenanteil von 20,95 %_V zurückgegriffen [1, 8].

Zum Sensorbetrieb ist die Kenntnis der Betriebstemperatur, beziehungsweise des Temperaturfaktors TF , von entscheidender Bedeutung, da über die Temperatur die Leitfähigkeit des Elektrolyten definiert wird (vgl. Gleichung 3.31). Hierzu erfolgt die Widerstandsmessung unter Labortemperatur nach der Vierleitermethode, die in Abschnitt 3.5 dokumentiert ist. So werden die vier Kontakte der Sensorheizung mit einem Multimeter des Typs *Model 2100* von *Keithley Instruments Inc.* im Vierleitermessmodus vermessen. Zusätzlich wird eine Referenztemperatur mit einem digitalen Kombinationsmessgerät für Luftdruck, Luftfeuchte und Temperatur des Typs *GFTB 200* von *Greisinger electronic* erfasst. Die Referenztemperatur wird unter Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen Laborumgebung und Sensorelement als Sensortemperatur interpretiert. Hierbei ist zu beachten, dass sich das Sensorelement bereits mehrere Minuten im Labor befinden sollte und weder berührt noch kurzfristig vor der Messung durch einen LötKolben kontaktiert werden sollte. Mithilfe von Gleichung 3.39 lässt sich dann der Sensorkaltwiderstand R_0 der Heizung bei 0°C approximieren und zur späteren Bestimmung des Heißwiderstands bei gegebenem Solltemperaturfaktor verwenden.

5.1.3. Notwendigkeit zur Durchführung von Langzeitmessungen

Angesichts der Drifteffekte die in Abbildung 1.1 dargestellt sind und sich über mehrere Stunden erstrecken und auch nach tagelangem Betrieb noch auftreten, ist die Sensorvermessung über einen

Zeitraum von mehreren Tagen notwendig. So muss ein Labormesssystem in der Lage sein, die Sensordrift über die relevanten Zeiträume bis hin zu monatelangen Langzeitstudien zu erfassen, um zunächst Grundlagen für die Sensorbewertung liefern zu können und letztendlich zu einer Qualifikation von optimierten Sensoren zu führen. So ist ein Ziel der vorliegenden Arbeit die Reduzierung der Sensordrift und der qualitative und quantitative Nachweis der Driftreduktion, wodurch die Neuentwicklung der Labormessinfrastruktur notwendig ist, die in Kapitel 6 beschrieben wird.

5.2. Sensorcharakteristik bei der Druckstufenfahrt

Als Methode zur Sensorcharakterisierung dient hauptsächlich die Vermessung mittels einer Druckstufenfahrt. Hierzu wird ein konstanter O_2 -Partialdruck p_{O_2} über die Regelung des Gesamtdrucks p_G bei konstanter Zusammensetzung des einzulassenden Gases für mehrere Minuten vorgegeben. Somit können sich sowohl der Vakuumrezipient als auch das Sensorsystem stabilisieren und es kann eine annähernd konstante Systemantwort mit vernachlässigbaren dynamischen Anteilen erzielt werden. Nach Ablauf einer Stufenzeit, die für die meisten Messungen auf 5 min festgelegt wurde, wird der nächste p_G -Pegel und damit auch der nächste p_{O_2} -Pegel eingestellt. Hierbei erfolgt die Einstellung der Drücke über mehrere Größenordnungen im Vakuum, indem jede Größenordnung mit mehreren Zwischenschritten abgefahren wird. Die Druckvariation erfolgt hierbei in einem zeitlich gesteuerten Aufstieg mit anschließender Umkehr der Reihenfolge. So wird nach dem Druckanstieg auf die größte Solldruckstufe nicht auf die tiefste Stufe gewechselt, sondern ein langsamer Abstieg über die Zwischenstufen durchgeführt. Bei einem idealen Sensorsystem wäre bei gleichen Druckstufen das gleiche Sensorsignal zu erwarten, es tritt jedoch eine leichte Abweichung der Messergebnisse auf, die somit eine Hysterese ergibt. Daher ist bei der Messsignalauswertung grundsätzlich auch die Historie zu beachten. Ein solcher Druckzyklus ist in Abbildung 5.2 dargestellt und bietet die Basis für die im Folgenden präsentierten Messergebnisse. So wird der in der linken Teilabbildung dargestellte Einzelzyklus mehrfach wiederholt, um die zeitliche Entwicklung der Sensorkennlinie bei allen untersuchten Druckniveaus zu charakterisieren. Es ist weiterhin zu erkennen, dass die Druckstufen nicht vollkommen gleichmäßig über den Gesamtdruckbereich verteilt sind, da bei dieser Reglerrealisierung eine Sollspannung für ein Vakuumventil anstelle des p_G vorgegeben wird und sich die Regelabweichung (Gleichung 2.18) aus der Spannungsdifferenz von Spannungsvorgabe und dem analogen Manometerausgang ergibt.

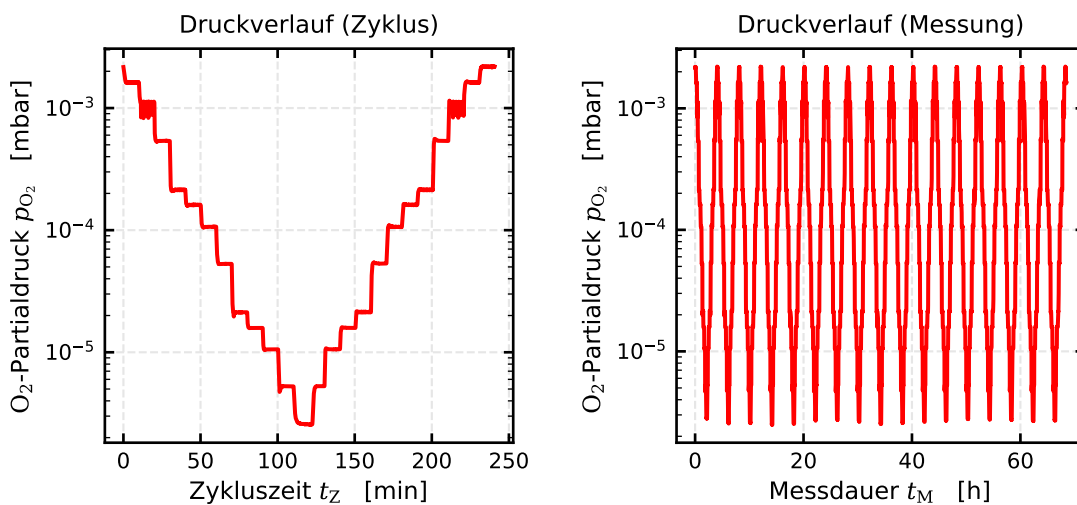


Abbildung 5.2.: Grundlegendes Vorgehen bei der Druckstufenfahrt

Aus diesen Messungen ließe sich prinzipiell die Ansprechzeit bestimmen (vgl. Abschnitt 2.2), jedoch folgt auch die über einen Regler realisierte Druckvorgabe einem dynamischen Zeitverhalten, sodass für das Sensorsystem lediglich langsamere Ansprechzeiten als die der Druckregelung messbar sind. Im Folgenden liegt der Fokus daher zunächst auf den stationären Endwerten dieses Messverfahrens, während das zeitlich transiente Verhalten der Druckregelung zusammen mit der notwendigen Druckregler-Neuentwicklung in Abschnitt 6.3 im Detail thematisiert wird.

5.2.1. Quantifizierung der Sensordrift

Die experimentelle Methode der Druckstufenfahrt dient hauptsächlich der Bewertung der mittel- und langfristigen Sensorsignalstabilität unter Betriebsbedingungen. Hierbei ist anzumerken, dass die hier realisierten Bedingungen einem sauberen Vakuum ohne signifikante Verschmutzungen, beispielsweise durch Öldämpfe oder Partikel, entsprechen. Somit können sich die Laborbedingungen vom späteren Sensoreinsatz unterscheiden. Aufgrund der Vielzahl an Einzelmessungen (ca. 1000 Messungen mit einem Datenumfang von über 100 GB Rohdaten zur Druckstufenfahrt), die im Kontext dieser Arbeit durchgeführt wurden, werden lediglich ausgewählte, repräsentative Messergebnisse gezeigt und diskutiert. Die Notation der Sensorelemente und -chargen erfolgt in einer vereinfachten Notationssystematik des Schemas A_{IB}^C . Hierbei ist unter A die Herstellungsart kodiert, wobei VS für VacuSen im Siebdruckverfahren steht. Die I steht für die Generation innerhalb der untersuchten Elemente, das B für die Charge innerhalb der Generation und die 2 nummeriert das Sensor-Individuum. Gleiche Generationen sind prinzipiell vergleichbar. An der Position C sind Variationen wie zusätzliche Deckschichten DS oder aber ein Sandwich-Aufbau mit gestapelten Elektroden SW zu finden. Eine Übersicht findet sich im Anhang in den Tabellen A.2 und A.3.

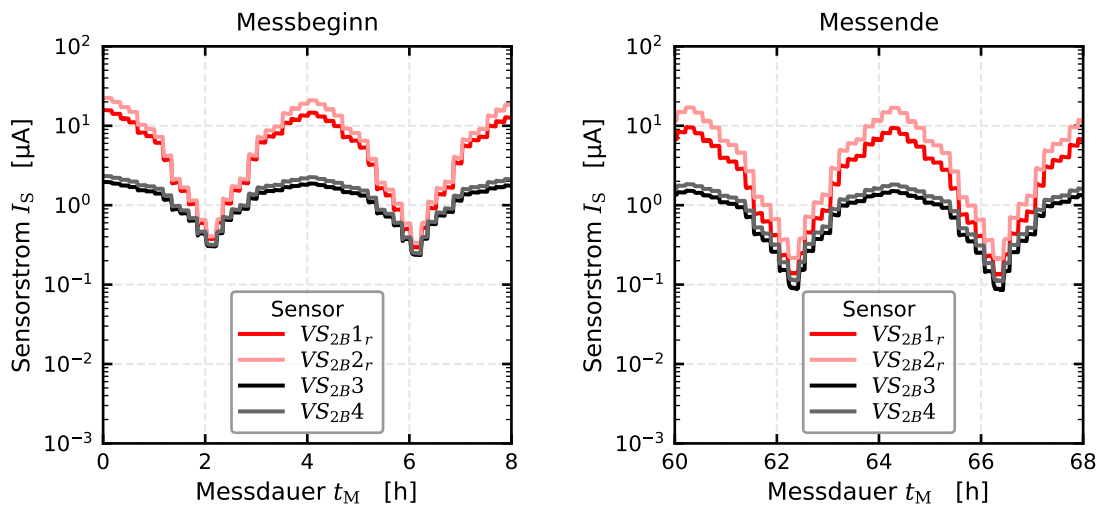


Abbildung 5.3.: Sensorsignalverlauf von VacuSen während einer Druckstufenfahrt bei $TF = 2,8$

Das Ergebnis einer ca. 68-stündigen Druckstufenfahrt ist in Abbildung 5.3 für vier Standard-VacuSen der Charge VS_{2B} als Zeitverlauf der Sensorsignale I_S dargestellt. Es ist über den gezeigten Zeitabschnitt bei einem Temperaturfaktor von $TF = 2,8$ eine Abnahme des Sensorsignals, insbesondere bei niedrigen p_{O_2} , zu erkennen. Wird nun die Signal-Kennlinie aus den Messdaten am jeweiligen Druckstufenende gebildet, so ergibt sich, wie bereits in Abschnitt 1.4 erwähnt, keine klare Kennlinie, sondern eine Kennlinienschar. Zur vereinfachten Darstellung ist in Abbildung 5.4 daher die Kennlinie zu Messbeginn mit der Kennlinie am Ende der Messung überlagert. Die

Messpunkte sind zur besseren Illustration der Kennlinienform und ihrer Hysterese verbunden. Für die genauere Erfassung der Sensordrift bietet es sich überdies an, die Sensorsignalpegel auf die erste Druckstufenfahrt, also die initiale Kennlinie, zu normieren. So ist anhand der rechten Teildarstellung von Abbildung 5.4 eine druckabhängige Relativänderung der Kennlinie über die Zeit mit einem Abfall des normierten Sensorsignals \hat{I}_S auf unter 40 % des Anfangswerts in 60 h zu erkennen.

Die Unterscheidbarkeit zwischen zwei verschiedenen Signalpegeln bei den vier Elementen ist in der Betriebsweise begründet. So werden die Elemente $VS_{2B}1_r$ und $VS_{2B}2_r$ mittels einer Referenzregelung auf eine Referenzspannung $U_R = 300$ mV stabilisiert, während die Elemente $VS_{2B}3$ und $VS_{2B}4$ mit einer konstanten äußeren Anodenspannung $U_A = 300$ mV betrieben werden. Dies hat zur Folge, dass die Anodenspannung U_A über einen großen Bereich variiert wird. In Abbildung 5.5 ist zu erkennen, dass die Anodenspannung druckabhängig in einem Bereich von ca. 450 mV bis 1900 mV geregelt wird und diese ebenfalls wie das resultierende Sensorsignal einer Drift unterliegt. Auch ist anhand dieser Darstellung insbesondere zu Messbeginn eine Hysterese zu erkennen, da jeweils ein Druckmesszyklus dargestellt wird, also die Druckvariation in einem absteigenden und aufsteigenden Profil analog zu Abbildung 5.2 erfolgt. Die Art der Hysterese ist hierbei maßgeblich von der Sensordrift geprägt. Folglich besitzt bei einer zeitlichen Signalabnahme über die Gesamtmessdauer die erste Realisation eines Druckniveaus den höheren Spannungspegel, verglichen zu den folgenden Zyklen und auch zwischen Druckanstieg und -abfall. Darüber hinaus ist eine Limitierung auf 1,9 V zu erkennen, die jedoch keine unmittelbare physikalische Ursache besitzt, sondern in der Betriebselektronik (*VacuTronic*) limitiert ist, um die Zersetzungsspannung des Elektrolyts zuzüglich einer Toleranz nicht zu überschreiten.

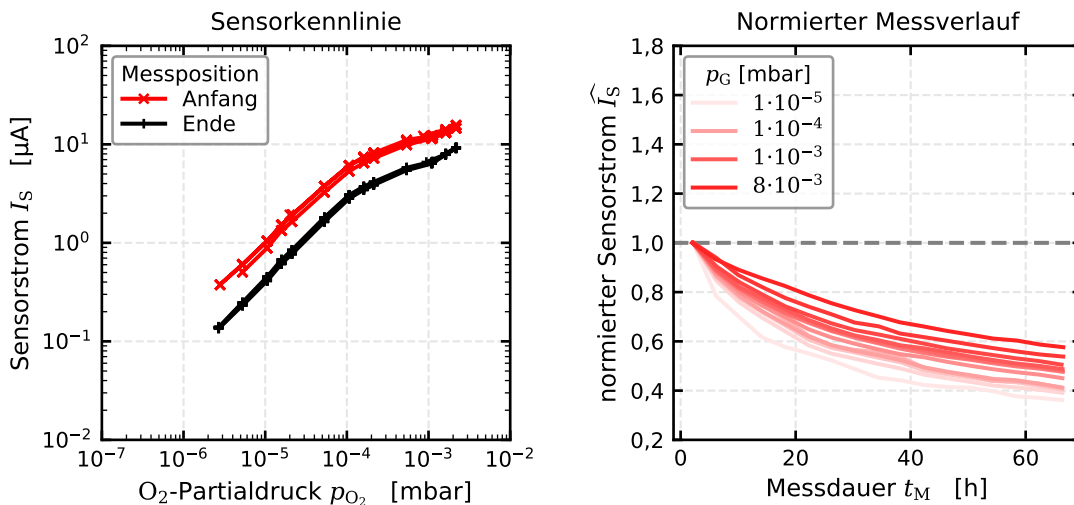


Abbildung 5.4.: Kennlinie von Sensor $VS_{2B}1_r$ bei Referenzregelung $U_R = 300$ mV und $TF = 2,8$

Als Alternative zum referenzgeregelt Sensorbetrieb sind in Abbildung 5.3 auch Sensorelemente mit konstanter Anodenspannung (anodengesteuert) dargestellt. Auch diese unterliegen einer Sensorsignaldrift, die in Abbildung 5.6 quantifiziert ist, und mit einem Abfall auf ca. 25 % des Endwerts für Messungen von $p_G = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar innerhalb von 68 h ähnlich stark ausgeprägt ist wie beim referenzgeregelt Betrieb. Es sei angemerkt, dass die hier gezeigten Messergebnisse exemplarisch sind. Die Signaldrift verhält sich meist ähnlich, jedoch gibt es teils verschieden starke Ausprägungen, die für stärkere Erscheinungsformen bereits in Abbildung 1.1 exemplarisch gezeigt wurden. Ein besonderes Problem ist hierbei die Streuung der Sensorcharakteristik hinsichtlich Heizung und Sensorkennlinie, die in Abschnitt 5.3 detaillierter behandelt wird.

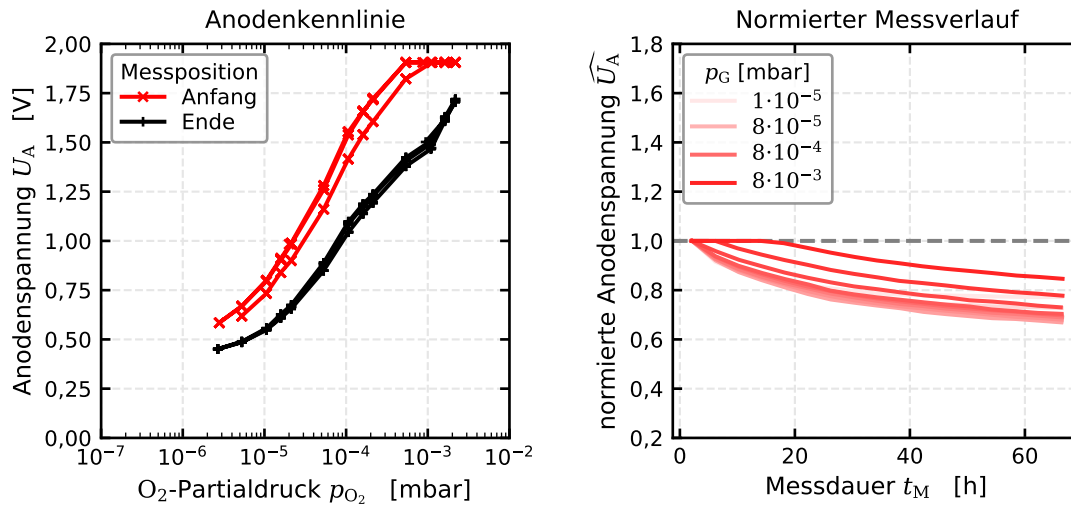


Abbildung 5.5.: Anodenkennlinie von Sensor $VS_{2B}1r$ bei Referenzregelung $U_R = 300\text{ mV}$ und $TF = 2,8$

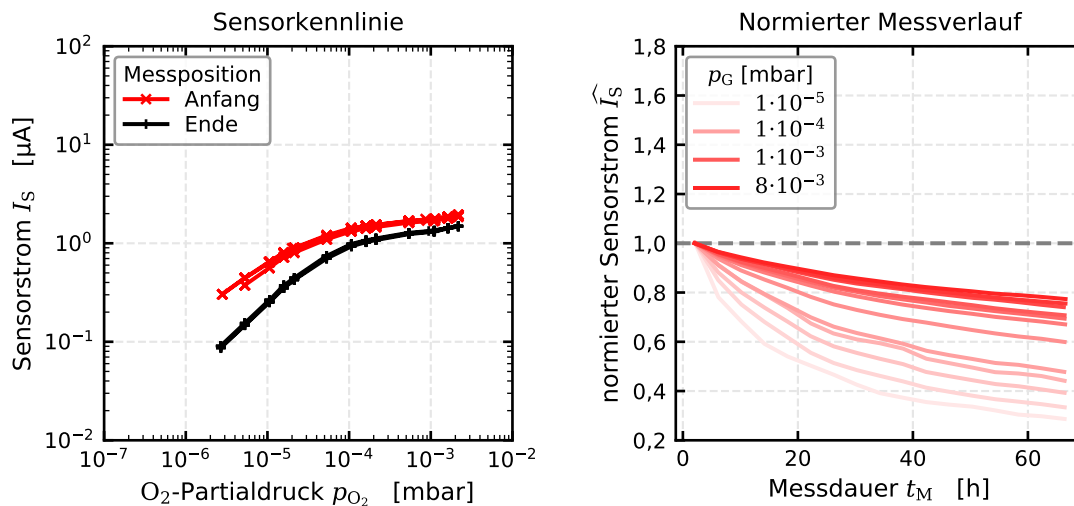


Abbildung 5.6.: Kennlinie von Sensor $VS_{2B}3$ bei Konstantspannung $U_A = 300\text{ mV}$ und $TF = 2,8$

Sowohl beim referenzgeregelten als auch anodengesteuerten Sensorbetrieb (Abbildungen 5.4 und 5.6) ist zu erkennen, dass die relative Kennliniendrift bei niedrigen p_G und damit auch niedrigeren O_2 -Partialdrücken p_{O_2} stärker ausgeprägt ist als bei den höheren untersuchten Druckniveaus. Dies führt in der Darstellung als Kennlinie zu einem steileren Verlauf, also einer verbesserten Sensitivität, jedoch wurde bisher kein stationärer, driftfreier Endzustand mit diesen Sensorelementen erreicht. Im Vergleich zwischen der Referenzregelung und Anodensteuerung fällt zudem auf, dass die Drift des Sensorstroms I_S in diesem Beispiel bei dem Sensorelement mit konstanter Spannung stärker ausgeprägt ist als bei dem Element mit geregelter Spannung, bei dem überdies die Anodenspannung ebenfalls abfällt. Hinsichtlich der Kennlinie ist außerdem auffällig, dass diese nicht dem theoretischen Verlauf einer Ursprungskennlinie folgt (Gleichung 3.20), sondern nach einem für niedrige p_{O_2} linearen Verlauf (in der doppeltlogarithmischen Darstellung) abknickt. Dieses Verhalten ist darin begründet, dass die Diffusionsbegrenzung lediglich im Niederdruckbereich gegeben ist [121]. So kann der auftreffende Sauerstoff ($O_2 + O$) bei den gegebenen Betriebsbedingungen bei höheren Drücken nicht mehr vollständig durch den Elektrolyten geleitet werden und ein Abflachen der Kennlinie ist zu erwarten.

Von besonderem Interesse ist der Vergleich der Sensorcharakteristik bei unterschiedlichen Pumpspannungen. Die Grundidee der Referenzregelung liegt darin, konstante Pumpbedingungen hinsichtlich des elektrochemischen Potentialunterschieds für den Ionenfluss durch zusätzliche Messung mithilfe einer Referenzelektrode und die Regelung auf die Referenzspannung zu schaffen. Diese Methodik ist in der flüssigen Elektrochemie etabliert [77–79], jedoch sorgt die Realisierung der Referenzelektrode (vgl. Abbildung 3.2) am unteren Ende der Elektrodengeometrie dafür, dass für diese eine signifikant abweichende Temperatur zu erwarten ist, da das Sensorelement nicht isotherm konzipiert ist. Dies wurde auch im Rahmen von Thermalsimulationen innerhalb von studentischen Arbeiten [191, 192] verifiziert. So ist eine Temperaturabnahme über den Längsschnitt durch die Elektroden von bis zu 20°C zu erwarten, die folglich eine Temperaturdifferenz zwischen den Arbeitselektroden und der Referenzelektrode darstellt. Dementsprechend bedarf die Interpretation der exakten Bedingungen bei der Referenzregelung einiger Vorsicht. Es steht jedoch unzweifelhaft fest, dass die Referenzregelung höhere Pumpspannungen gegenüber der festen Anodenspannung einstellt (Abbildungen 5.4 und 5.6). So ist auch die Kennlinienform bezüglich des Abknickens leicht verändert, das Verlassen des diffusionsbegrenzten Bereichs kann jedoch bei beiden Elementen in einem p_{O_2} -Bereich bei ca. $1 \cdot 10^{-4}$ mbar lokalisiert werden.

5.2.2. Temperaturabhängigkeit der Sensordrift

Grundsätzlich ist die bei den VacuSen beobachtete Drift temperaturabhängig. Während für Temperaturfaktoren $TF < 3,0$ in der Regel eine systematische zeitabhängige Abnahme des Sensorsignals I_S beobachtet wird, kehrt sich die Sensordrift bei höheren Betriebstemperaturen und damit höheren TF um. So zeigt Abbildung 5.7 bei einem Temperaturfaktor $TF = 3,3$ über eine Messdauer von ca. 44 h kaum Änderungen gegenüber dem Ergebnis bei $TF = 2,8$ in Abschnitt 5.2.1. Die Sensorsignalpegel liegen deutlich höher als bei der Messung mit niedrigerer Betriebstemperatur (vgl. Abbildung 5.3). Anhand des normierten Messverlaufs in der rechten Teilabbildung ist eine leichte Drift hin zu höheren Sensorströmen I_S zu erkennen. Eine eindeutige Druckabhängigkeit der relativen Driftstärke ist entgegen der Drift bei geringeren Betriebstemperaturen nicht mehr gegeben. Auch bei diesem TF knickt die Sensorkennlinie im p_{O_2} -Bereich nahe $1 \cdot 10^{-4}$ mbar ab.

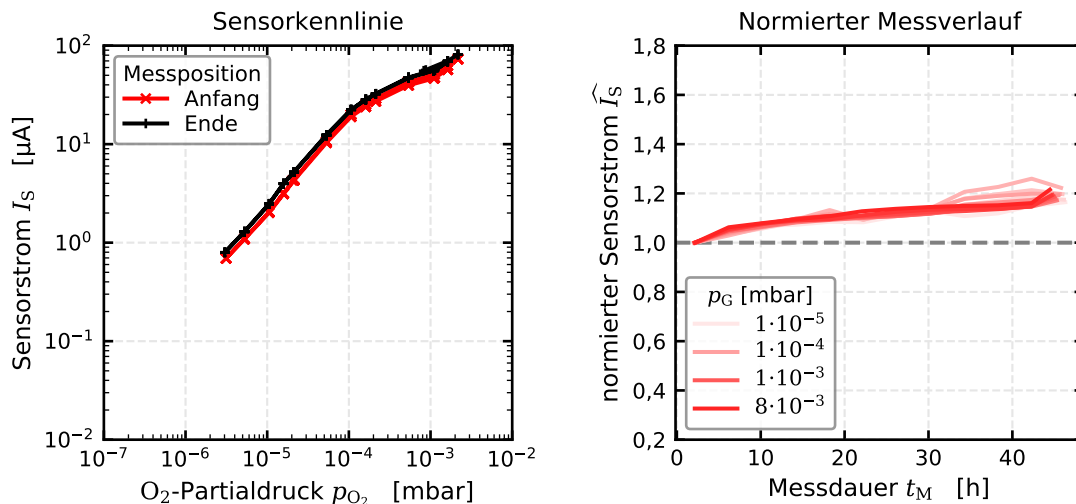


Abbildung 5.7.: Zeitverhalten von Sensor $VS_{2B} 1_r$ bei Referenzregelung $U_R = 300$ mV und $TF = 3,3$

Die Sensordrift hin zu höheren Sensorsignalen I_S muss eine obere Grenze besitzen, die sich im schlimmsten Fall durch eine elektronendominierte ohmsche Leitung einer metallischen Schicht

äußert, falls sich die Stöchiometrie der Elektrolytschicht derart ändert. Die genauen chemischen und physikalischen Prozesse dieser Sensordrift bedürfen einer weiteren detaillierten Untersuchung. Angesichts der in Abschnitt 5.2 gezeigten Ergebnisse verbleibt bei diesen Sensorelementen somit immer die Notwendigkeit der exakten Kenntnis der Betriebshistorie der Sensorelemente zur genauen Analyse des Sensorverhaltens. Für Vergleichsmessungen liegt eine zu hohe Streuung bei der Sensorcharakteristik innerhalb der jeweiligen Fertigungscharge vor, die im folgenden Abschnitt 5.3 genauer thematisiert wird. Somit ist eine wissenschaftlich-systematische Klärung der Driftproblematik mithilfe dieser Sensorelemente und Messungen aufgrund der mangelnden Reproduzierbarkeit nicht unmittelbar möglich.

5.3. Fertigungsbedingte Streuung der Sensorcharakteristik

Die Standard-VacuSen aus Siebdruckfertigung sind in verschiedenen Geometrien und Materialzusammensetzungen realisiert. Innerhalb einer Produktionscharge sind jedoch Unterschiede beim Sensorsignal zu beobachten, ebenso wie bei der initialen Vermessung des Heizungskaltwiderstands R_0 . Dieser Messwert ist die am einfachsten zugängliche Charakteristik eines Sensors durch direkte Messung mithilfe eines Multimeters und wird maßgeblich von der Materialzusammensetzung und Morphologie beeinflusst.

5.3.1. Streuungserscheinungen bei den Sensorheizungen

Bei der Vermessung der Heizungskaltwiderstände R_0 fällt innerhalb von Produktionschargen eine signifikante Streuung auf, die in Abbildung 5.8 für Messungen von jeweils mindestens 20 zufällig ausgewählten Einzelementen der untersuchten Gesamtchargen dargestellt ist. Die Chargen VS_{1B} und VS_{1C}^{DS} fallen hierbei durch eine besonders hohe Varianz auf, dies ist auf ihr Alter und die zwischenzeitliche Optimierung des Siebdruckprozesses bei *Lamtec* zurückzuführen. Bei der Betrachtung einer Mikroskopaufnahme (Abbildung 5.9) erkennt man bezüglich der Druckqualität der Elektrodengeometrie bei dem Element der Charge VS_{1B} Störungen in einer diskreten, periodischen Rasterform. Diese sind klar auf die Verwendung des Siebdruckprozesses zurückzuführen, da sich das verwendete Sieb in der Morphologie widerspiegelt. In der zum Vergleich herangezogenen Charge VS_{2A} fällt zunächst eine abweichende Elektrodengeometrie auf, die jedoch innerhalb dieser Charge erprobt wurde. Bezüglich der Druckqualität kann klar festgestellt werden, dass diese im Vergleich zu Charge VS_{1B} signifikant gesteigert ist. In der Vergrößerung von Abbildung 5.9 ist eine Siebstruktur bei Charge VS_{2A} kaum zu erkennen. Es kann jedoch bei einer genaueren Begutachtung der neueren Sensorchargen auch eine leichte Welligkeit in der Morphologie beobachtet werden. Darüber hinaus gilt es anzumerken, dass das Druckbild bei der hier gezeigten Charge VS_{2A} überaus wohldefiniert ist. Dies trifft in dieser Güte nicht auf alle neueren Chargen zu, während das Druckbild der Charge VS_{1B} eine besonders undefinierte Realisierung darstellt.

Eine variierende Qualität des Siebdrucks ist nicht nur auf die Sensorelektroden beschränkt. Es ist zu erwarten, dass auch die Heizungsmorphologie von der Siebstruktur geprägt ist. Jedoch ist die Heizungsseite im Mikroskopbild aufgrund der darüber befindlichen Glasdeckschicht (vgl. Abbildungen 3.2, 3.3) erheblich schwerer optisch zu bewerten. So kann man diese aufgrund des Brechungsindex und einer unebenen Glasoberfläche nur unscharf erkennen. In Anbetracht der Ergebnisse zur Widerstandsvarianz aus Abbildung 5.8 ist es jedoch naheliegend, dass die gemessenen Widerstände durch die Mikromorphologie maßgeblich beeinflusst werden. Angesichts der relativ hohen Streuung der Messwerte ist davon auszugehen, dass sich abweichende Temperaturverteilungen für die assoziierten Sensorelemente ergeben. So ist der höchste Leistungsabfall an der

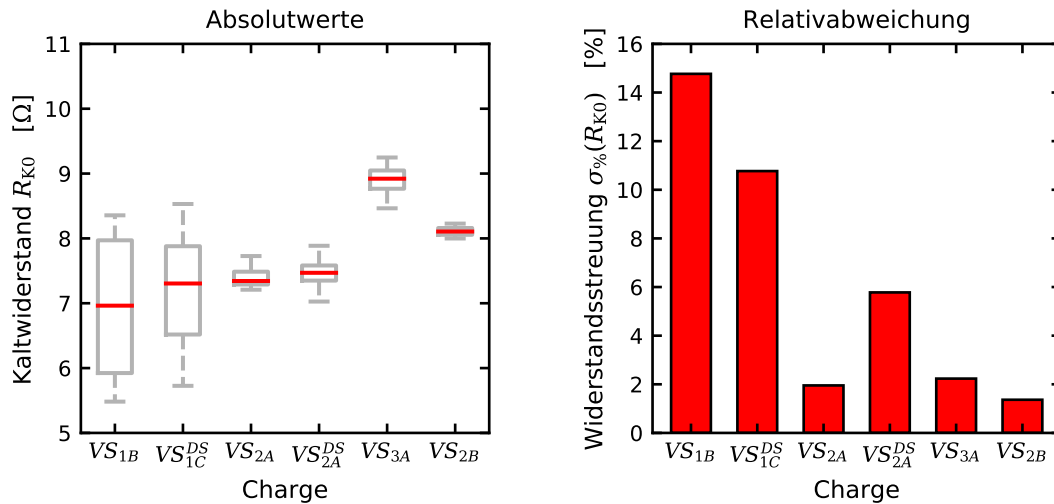


Abbildung 5.8.: Kaltwiderstände (R_0) der Zweileiterheizung der SD-Produktionschargen

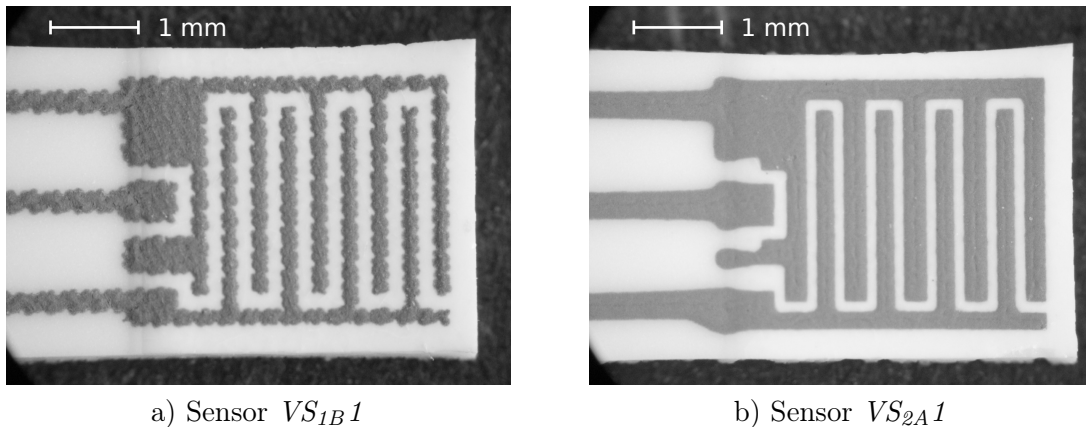


Abbildung 5.9.: Mikroskopaufnahmen von Standard-VacuSen

Engstelle im Leitungspfad zu erwarten, wodurch auch die Position des höchsten Wärmeeintrags in das Substrat lokalisiert wird.

Neben einer mikrostrukturellen Störung ist darüber hinaus auch noch eine variable Schichtdicke sowie Geometriebreite resultierend aus dem Siebdruckprozess zu erwarten. So wird die Druckpaste bei der Herstellung mithilfe eines Rakels durch das Sieb gedrückt (vgl. Abbildung 4.1). Für das Druckergebnis ist es daher relevant, wo das Sensorelement während des Druckprozesses lokalisiert ist, da in einem Druckprozess mehrere Sensorelemente (ca. 100 Stück) simultan gefertigt werden. Während der Bewegung des Rakels unterliegt das Sieb unterschiedlichen mechanischen Belastungszuständen in Druckrichtung und darüber hinaus auch quer zur Druckrichtung, da das Rakel das Sieb auch an den Querkanten aufspannt. Dementsprechend ist mit unterschiedlichen Öffnungswinkeln und Flächen des Siebgewebes zu rechnen, wodurch ein unvermeidlicher systematischer Fehler entsteht, der zu einer Varianz der Sensorcharakteristik führt.

5.3.2. Streuungserscheinungen bei den Sensorkennlinien

Neben der Varianz bei der Heizungscharakteristik ist aufgrund der durch den Siebdruckprozess erheblich beeinträchtigten Morphologie (vgl. Abbildung 5.9) auch eine Varianz der Kennlinien zu erwarten, da die Dreiphasengrenze einen erheblichen Einfluss auf die Signalbildung besitzt (vgl.

Abschnitt 3.2.3). Hinsichtlich der zu bestimmenden Kennlinie hat es sich aus Erfahrungen der Arbeitsgruppe herausgestellt, dass die experimentellen Messdaten, abweichend von den linearen Ursprungskennlinien der Theorie (vgl. Abschnitt 3.2.4), durch eine Potenzfunktion geeigneter approximiert werden können:

$$p_{\text{O}_2} = m \cdot I_{\text{S}}^b \quad (5.1)$$

Bei den Faktoren m und b handelt es sich um empirische Größen. Typischerweise ist davon auszugehen, dass sich der Faktor b sehr nahe an eins befindet und die Kennlinie dementsprechend nur eine sehr leichte Krümmung besitzt, die durch die Nichtidealität der Messanordnung hervorgerufen wird, während m die Sensitivität berücksichtigt.

Die Varianz der Kennlinien ist in Abbildung 5.10 für sechs Sensorelemente der Charge VS_{1B} bei identischer Parametrierung mit einer Referenzregelung $U_{\text{R}} = 300 \text{ mV}$ und einem Temperaturfaktor $TF = 3,4$ exemplarisch dargestellt. Es ist eine deutliche Aufspaltung der Kennlinien über fast drei Größenordnungen zu beobachten. Diese ist weder in der Sensorparametrierung noch in einer Messhistorie begründet, da die Elemente in einer gemeinsamen Messkampagne in Betrieb genommen wurden. In der rechten Teilabbildung ist darüber hinaus die zur Einstellung des Temperaturfaktors notwendige Heizleistung dargestellt. Es fällt auf, dass diese ebenso wie die Kennlinien über einen relativ weiten Bereich verteilt ist. Angesichts der Diskussion aus Abschnitt 5.3.1 liegt die Begründung hierfür in der Varianz der Heizungscharakteristik aufgrund von Fertigungsstreuung und systematischen Fertigungsfehlern. Da es sich bei den Sensorelementen um Einzel Exemplare einer gemeinsamen Charge handelt, ist davon auszugehen, dass diese über eine annähernd gleiche Wärmekapazität verfügen. Für eine identische Betriebstemperatur wäre daher die gleiche Leistungsaufnahme mit einer geringen Toleranz zu erwarten.

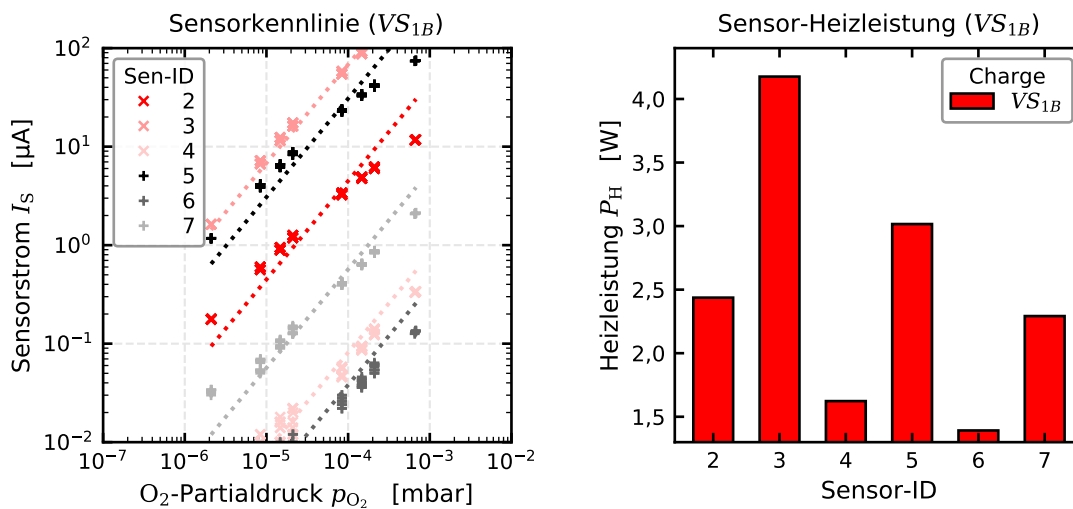


Abbildung 5.10.: Streuung von Kennlinien und Leistungsaufnahmen von "identischen" VacuSen (Charge VS_{1B}) bei $TF = 3,4$

Vergleicht man die beiden Teildarstellungen in Abbildung 5.10, so fällt auf, dass die Elemente mit der höchsten Leistungsaufnahme $VS_{1B}3$ und $VS_{1B}5$ auch die Kennlinien mit dem größten Sensorstrom ergeben, während die Elemente mit der geringsten Heizleistungsaufnahme $VS_{1B}4$ und $VS_{1B}6$ die niedrigsten Sensorsignale liefern (vgl. Abbildung 5.12). Darüber hinaus korreliert bei genauerer Betrachtung auch die jeweilige Kennlinienposition aller in dieser Messung charakterisierten Elemente mit der Höhe der Heizleistungsaufnahme. So ist die Hypothese naheliegend, dass die Sensorelemente im Bereich des Elektrolyten und der Sensorelektroden über unterschiedliche Temperaturen verfügen. Aufgrund der stark temperaturabhängigen Ionenleitfähigkeit des Festkör-

perlektrolyten (vgl. Gleichung 3.31) resultieren verschiedene Sensorströme. Dennoch ergibt die Messung des Heißwiderstands, der auf den Temperaturfaktor geregelt wird, für diese Elemente eine messtechnisch identische Temperatur. Jedoch handelt es sich bei dieser Messung um eine integrale Messung über die gesamte Heizungsgeometrie bis hin zu den vier Kontaktdrähten und somit bezogen auf das Sensorelement um eine Zweileitermessung. So ist angesichts dieser Daten von einer Verschiebung des Temperaturprofils auszugehen.

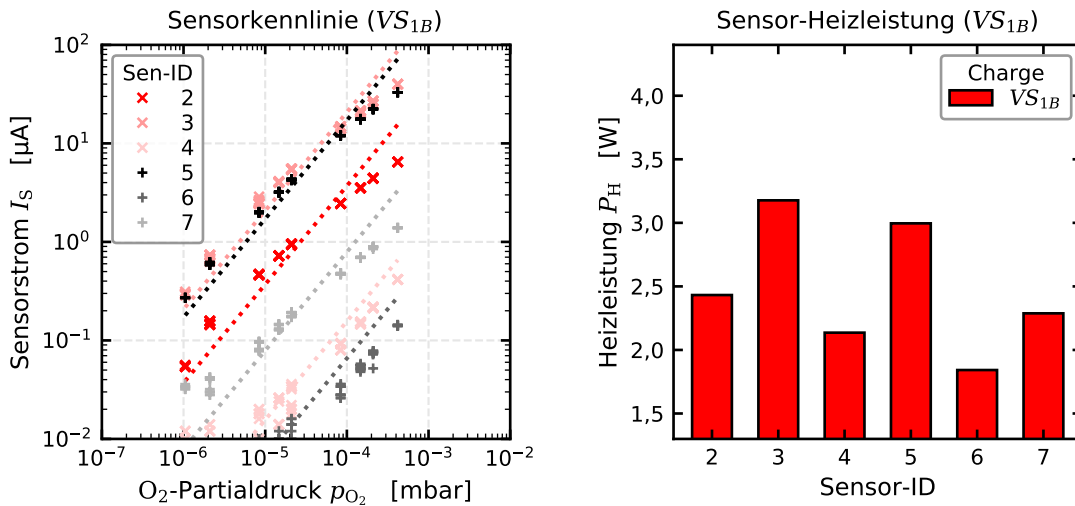


Abbildung 5.11.: Streuung von Kennlinien und Leistungsaufnahmen von "identischen" VacuSen (Charge VS_{1B}) bei $TF = 3,4$ nach Alterung

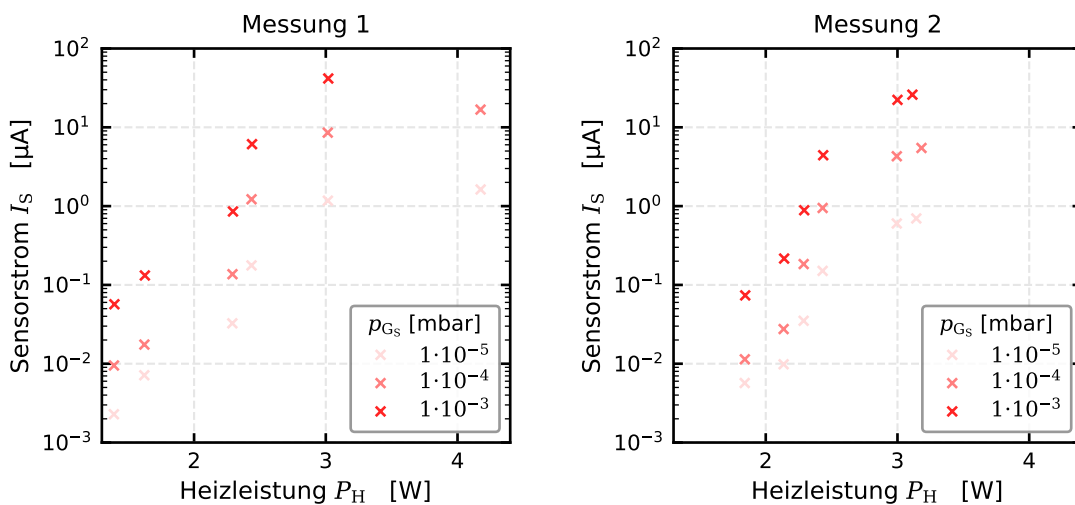


Abbildung 5.12.: Leistungsabhängigkeit des Sensorstroms (vgl. Abbildungen 5.10 und 5.11)

Die Sensorcharakteristik ist nicht langzeitstabil. Nach mehreren Messungen über mehrere Tage sind, bei einer Reproduktion der Messanordnung unter Verwendung des ursprünglich ermittelten Kaltwiderstands, abweichende Messergebnisse zu beobachten, die in Abbildung 5.11 dargestellt sind. So ist auch bei dieser Messung die Korrelation der Heizleistungsaufnahme zur Höhe des Sensorstroms zu beobachten. Die Leistungswerte unterscheiden sich jedoch von der vorherigen Messung und unterliegen scheinbar einer Alterung. Somit wird das Messsignal innerhalb dieser Messreihen offenbar von der Betriebstemperatur dominiert, wenn man davon ausgeht, dass die Wärmekapazitäten nahezu identisch sind und daher eine höhere Leistungsaufnahme mit einer erhöhten Temperatur einhergeht. Es gilt jedoch anzumerken, dass die Sensorelemente ringförmig in

einen CF160-Flansch eingeschraubt und händisch festgezogen werden. Daher kann das aufgebrachte Drehmoment und somit die relative Einbaulage zwischen den Messungen variieren, wodurch sich abweichende Bedingungen bei der gegenseitigen thermischen Kopplung durch Wärmestrahlung ergeben, aber auch die Verwendung der 10 Montagepositionen kann abweichend sein. Hierbei erweist sich die verwendete Heizungsgeometrie als nachteilig, da über eine vergleichsweise große Fläche integriert wird, während für die Messung des Hauptsignals I_S lediglich der Bereich von Elektroden und Elektrolyt relevant ist.

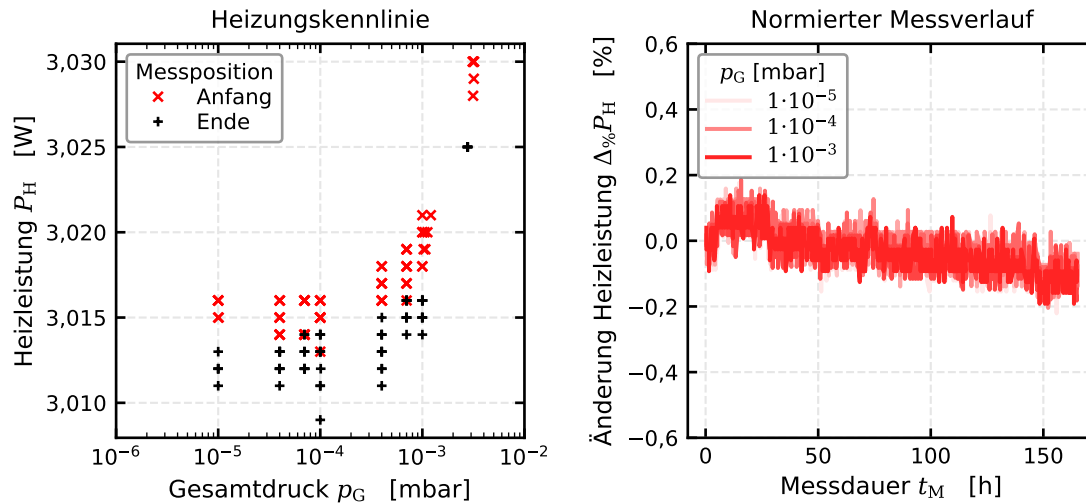


Abbildung 5.13.: Zeitliche Entwicklung der Heizleistung P_H von Sensor $VS_{1B}5$ bei $TF = 3,4$

Die langsame Änderung der thermischen Umgebung durch Erhitzung über die an den Sensorelementen dissipierte Wärmenergie lässt sich auch am detaillierten Verlauf der Heizleistungsaufnahme P_H über eine Einzelmessung erkennen. So sind die Heizungskennlinie und der normierte Verlauf der Heizleistungsaufnahme in Abbildung 5.13 für Sensorelement $VS_{1B}5$ aus der Messung von Abbildung 5.10 dargestellt. Hierbei ist bei einer Beschränkung auf die jeweiligen Druckstufenen zunächst zu erkennen, dass die Heizleistung einerseits ab ca. $1 \cdot 10^{-4}$ mbar vom Gesamtdruck abhängig ist und andererseits relativ zur Druckabhängigkeit über eine starke Schwankung verfügt, die sich überdies in einer klaren Diskretisierung aufgrund der eingesetzten Digitalisierung niederschlägt. Bei der Betrachtung der zeitlichen Änderung ist keine Druckabhängigkeit der Relativänderung zu erkennen, jedoch ist auch die zeitliche Änderung gering und vom Rauschen der Datenerfassung und Temperaturregelung überlagert. Es gilt anzumerken, dass für diese Messung nicht der initiale Aufheizprozess erfasst ist, der zwangsläufig stärkeren Änderungen unterworfen ist. Darüber hinaus zeigt sich, dass die thermische Entwicklung der Messung insbesondere bei Langzeitmessungen von beispielsweise 1000 h nicht außer Acht gelassen werden sollte, da durch eine solche Temperaturänderung eine leichte Sensordrift hervorgerufen werden kann.

5.4. Untersuchung ausgewählter Sensorvarianten geringer Drift

Neben Sensorelementen mit teils starken Drifterscheinungen wurden auch vereinzelt Sensorelemente mit stabiler Kennlinie vorgefunden. Exemplarische Daten zur Vermessung dieser Elemente sind in Abbildung 5.14 im Zeitverlauf dargestellt. Messbeginn und Messende werden bei einer Referenzregelung auf $U_R = 300$ mV und $TF = 2,8$ gegenübergestellt. Es ist keine augenfällige Änderung des Messsignals zum Messende hin erkennbar, eine mögliche Drift ist somit gering. Bei dem Sensorelement der Kennung $VS_{3A}^{SW}2$ sind die Elektroden mit zwischenliegendem Elektrolyt

auf dem Sensorsubstrat gestapelt. Dieses Sensorelement fällt dadurch auf, dass es die Druckstufen einer zeitlichen Länge von 10 min nicht sauber auflösen kann und bei geringeren p_{O_2} überdies keinen stationären Endwert erreicht.

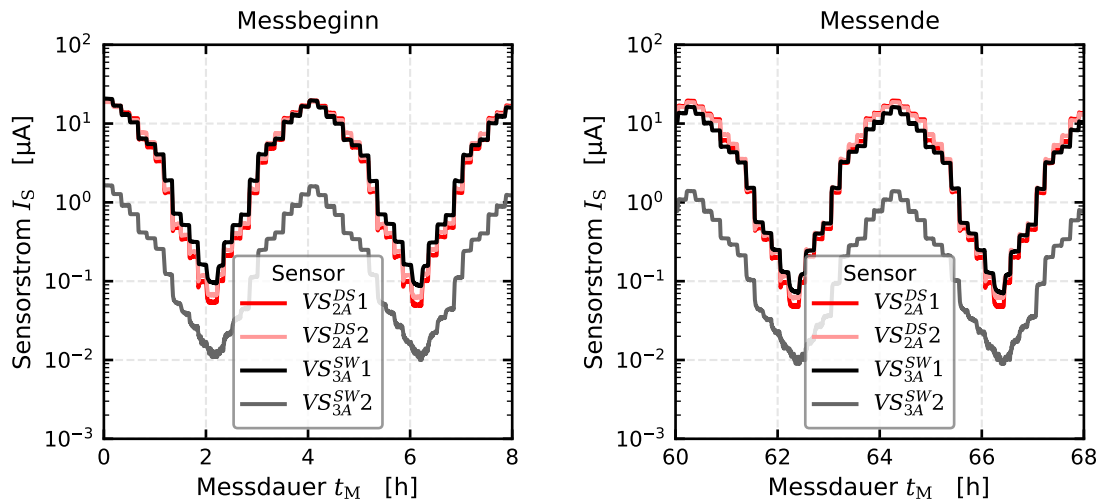
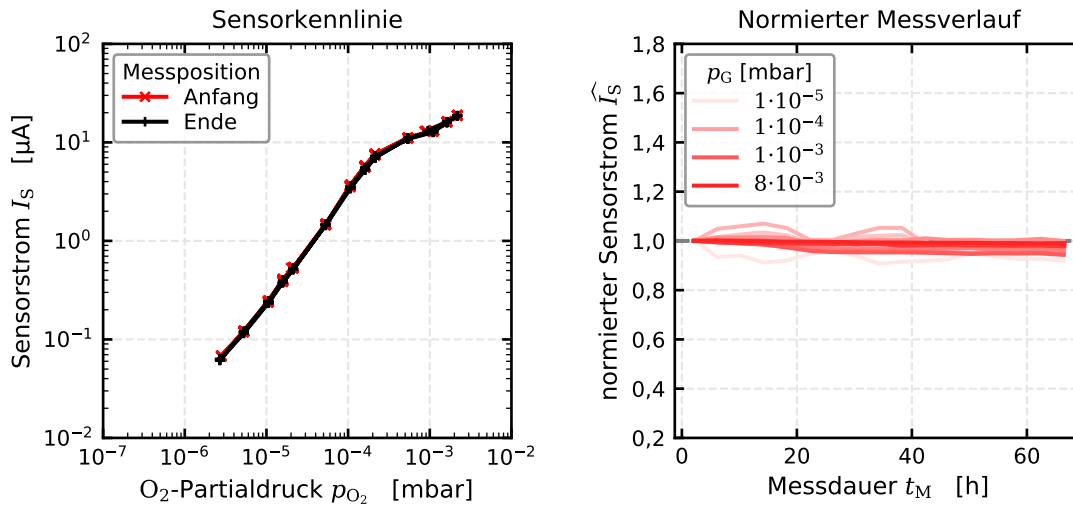
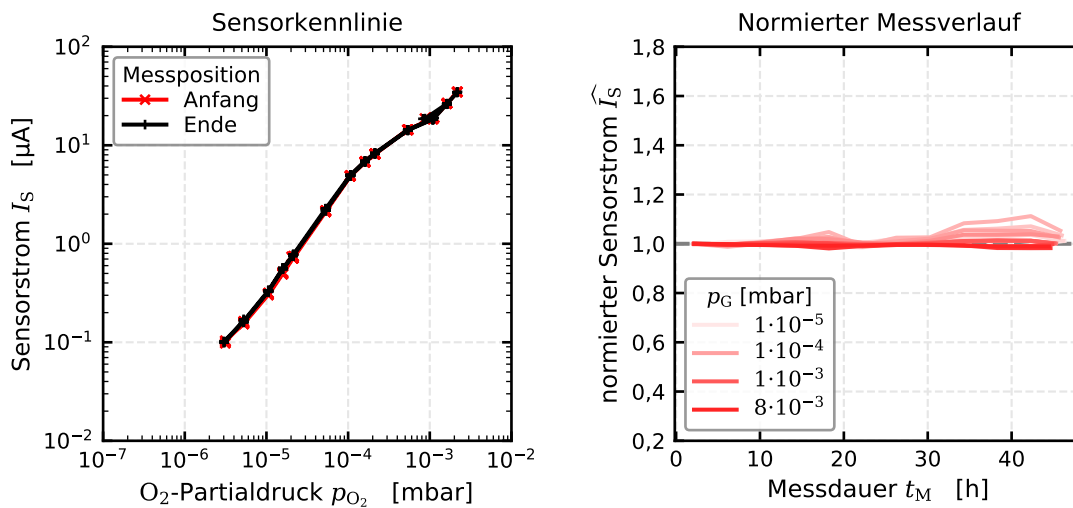


Abbildung 5.14.: Zeitverlauf des Sensorsignals von Sensoren mit Deckschichten bei $TF = 2,8$

Bei einer Detailbetrachtung der Kennlinienstabilität in Abbildung 5.15 erweist sich Sensorelement $VS_{2A}^{DS} 2$ als besonders stabil. Die Kennlinien überlagern sich in der Messung mit einer Dauer von ca. 68 h nahezu ununterscheidbar. Auch eine Signalhysterese im Profil der Druckstufenfahrt ist in dieser Darstellung nicht zu erkennen. Der normierte Sensorverlauf offenbart eine Streuung im Bereich von ca. 3% und überdies eine leichte überlagerte Abwärtsdrift um ebenfalls ca. 3% in 68 h. Folglich ist dieses Sensorelement als stabil zu bewerten, da solch kleine Änderungen auch durch die Messunsicherheit des verwendeten Manometers induziert sein könnten. Darüber hinaus ist zu erwarten, dass sich alle Sensorelemente im Verlauf einer Messung in ihrem Temperaturprofil ändern, da sich die Umgebung und insbesondere der Kontaktbereich der Sensorelemente durch Wärmeleitung und Strahlung erwärmen. Durch eine solche Erhitzung erhöhen sich die Anteile der Kontaktstellen und der auf das Sensorelement aufgedruckten Zuleitungen an der Messung des Gesamtwiderstands trotz Vierleitermessung, da diese am Sensorkontaktbereich ansetzt. Bei gleichbleibendem geregeltem Temperaturfaktor muss sich der Elektrolytbereich aufgrund der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands (vgl. Abschnitt 3.5) etwas weniger stark erhitzen. Der Gesamtwiderstand der integralen Messung hingegen bleibt gleich, da dieser einer Mittelwertbildung der temperaturabhängigen spezifischen Widerstände entspricht.

Betrieibt man diese Sensorelemente bei einer höheren Temperatur ($TF = 3,3$), so kann ein grundlegend höheres Sensorsignal erzielt werden. Auch bei dieser Betriebstemperatur sind die untersuchten Sensorelemente generell als stabil zu erachten, insbesondere das Sensorelement $VS_{2A}^{DS} 2$ in Abbildung 5.16 zeigt eine hohe Signalstabilität. Dieses Sensorelement zeigt bei einem Temperaturfaktor von $TF = 3,3$ keine erkennbare systematische Änderung des normierten Sensorsignals. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Messungen der in diesem Abschnitt gezeigten Abbildungen nacheinander, beginnend mit $TF = 2,8$, erfolgten, ohne dass die Sensorelemente in der Zwischenzeit ausgeschaltet wurden. Daher ist davon auszugehen, dass sich das Temperaturprofil über das Sensorelement vollständig stabilisiert hat und diese Ursache als eine mögliche Signaldriftquelle hier ausscheidet. Angesichts der in dieser Arbeit gezeigten und aus der Literatur bekannten Sensitivität des Sensorstroms gegenüber Änderungen der Sensortemperatur, werden Messungen


 Abbildung 5.15.: Kennlinie eines stabilen VacuSen $VS_{2A}^{DS} 2$ bei $TF = 2,8$

 Abbildung 5.16.: Kennlinie eines stabilen VacuSen $VS_{2A}^{DS} 2$ bei $TF = 3,3$

im Folgenden jeweils ohne die ersten drei Betriebsstunden gezeigt, die auch in der Messung aus Abbildung 5.14 nicht enthalten sind (Nullpunktdefinition der Zeitachse).

Bei der Betrachtung der Anodenspannung U_A von Sensorelement $VS_{2A}^{DS} 2$ in Abbildung 5.17 ist das bereits aus Abbildung 5.5 von Sensorelement $VS_{2B} 1_r$ bekannte Verhalten zu beobachten. So ist bei der Referenzregelung eine klare Abhängigkeit von p_{O_2} zu erkennen, während der Einstellbereich von U_A wie zuvor auf 1,9 V limitiert bleibt. Insbesondere die Spannungen zu Messbeginn weisen eine sehr starke Ähnlichkeit bezüglich Pegel und Kennlinienverlauf auf, jedoch bleibt Sensorelement $VS_{2A}^{DS} 2$ auch hinsichtlich der Anodenspannung stabil. So kommt es bei Sensorelement $VS_{2A}^{DS} 2$ nur zu einer unmerklichen Abnahme des normierten Signals, während das Sensorelement $VS_{2B} 1_r$ in Bezug auf die Anodenspannung klar abfällt. Der Hauptunterschied der driftarmen Sensorelemente zu den Standard-VacuSen besteht darin, dass die Kathode bei jedem dieser Elemente mit einer keramischen Deckschicht versehen ist. Hierdurch stellt sich die Frage nach der Ursache der Sensorstabilisierung, beziehungsweise der Sensordrift, und dem Einfluss der zusätzlichen Keramiksicht, wodurch sich die Notwendigkeit einer genaueren Charakterisierung der Sensormorphologie ergibt.

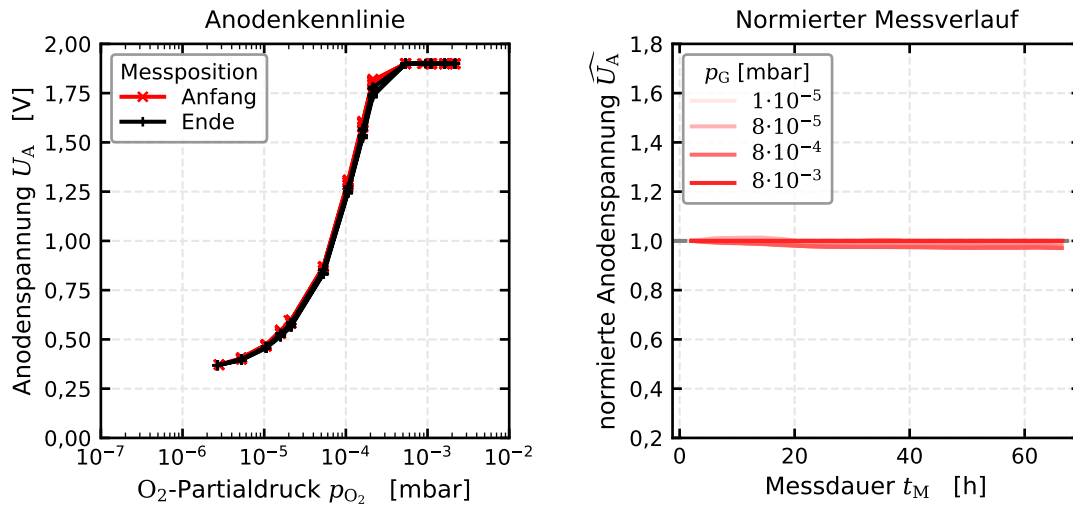


Abbildung 5.17.: Anodenkennlinie eines stabilen VacuSen $VS_{2A}^{DS} 2$ bei $TF = 2,8$

5.5. Charakteristische Morphologie der Siebdruck-Sensoren

Die amperometrischen O_2 -FES des Typs VacuSen werden in Siebdruck gefertigt, wodurch sich charakteristische morphologische Erscheinungsformen ergeben, die bereits in Abschnitt 5.3 kurz charakterisiert wurden. Teilweise sind diese mit bloßem Auge zu erkennen, zum Teil werden diese auch erst im Mikroskopbild offenbar. Beim Siebdruck der Sensorelektroden kommt jedoch nicht reines Platin (als Druckpaste mit zusätzlichen Bindern) zum Einsatz, sondern es wird ein Gemisch aus Platin und YSZ, also eine Cermet-Schicht gedruckt. Die Intention liegt in der Schaffung einer porösen Struktur zur Vergrößerung der Dreiphasengrenze. Für eine detailliertere Analyse der Sensormorphologie, insbesondere einer dreidimensionalen Strukturierung, ist ein Raster-Elektronenmikroskop (*REM*) das Mittel der Wahl. Die in dieser Arbeit gezeigten REM-Bilder entstanden am Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (*ISE*) in Freiburg und wurden zur Verwendung in dieser Arbeit bereitgestellt. Hierbei handelt es sich um Aufnahmen mehrerer Mitarbeiter des ISE, die in Auftragsarbeit erstellt wurden. Im weiteren Kontext dieser Arbeit erfolgt kein weiterer expliziter Quellennachweis, da es sich um selbstspezifizierte Aufnahmen handelt.

5.5.1. REM-Aufnahmen von Siebdruck-Sensoren

Ein Ergebnis der mikrostrukturellen Analyse von ausgewählten Sensorchargen des Typs VacuSen ist in Abbildung 5.18 zu sehen. Hierbei handelt es sich um die Oberflächenaufnahmen von Sensorelementen von den im Kontext dieser Arbeit vermessenen Sensorchargen. Auch bei diesen Aufnahmen ist die Auswahl repräsentativ erfolgt, so erkennt man neben der Rasterstruktur verschiedene Partikelablagerungen auf der Oberfläche, die auch teilweise in die Elektrodenstruktur eingebettet sind. Darüber hinaus sind auch bei den REM-Aufnahmen die Druckoptimierungen der Sensorherstellung beim Siebdruck anhand der Chargennummer nachzuvollziehen. Jedoch fällt auf, dass auch die hier gezeigte Charge VS_{2A} , welche parallel zu der driftfreien Charge VS_{2A}^{DS} mit identischer Prozessparametrierung simultan gefertigt wurde, über ungewollte Partikeleinschlüsse verfügt und die Elektrodenstruktur Mikrorisse besitzt. Hauptunterscheidungsmerkmal zwischen diesen beiden Chargen ist die bei Charge VS_{2A}^{DS} zusätzlich produzierte keramische Deckschicht aus Aluminiumoxid (Al_2O_3), die auch eine unmittelbare REM-Aufnahme der Elektrodenstruktur verhindert.

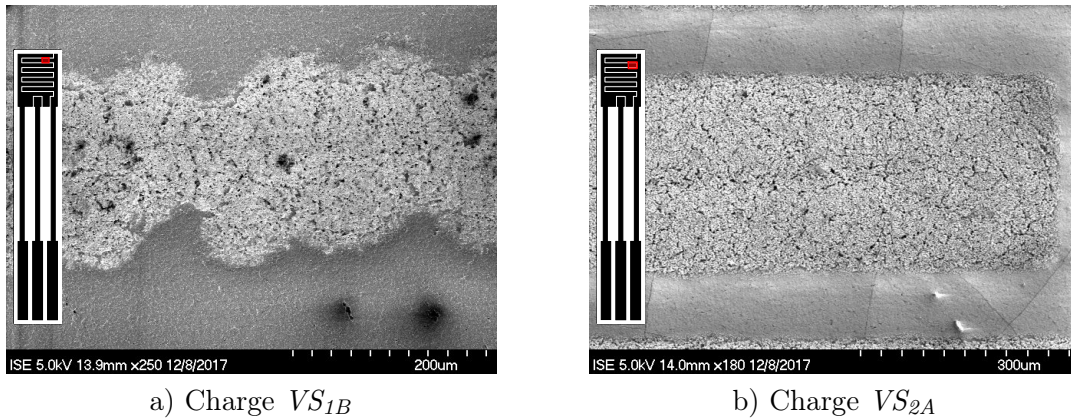
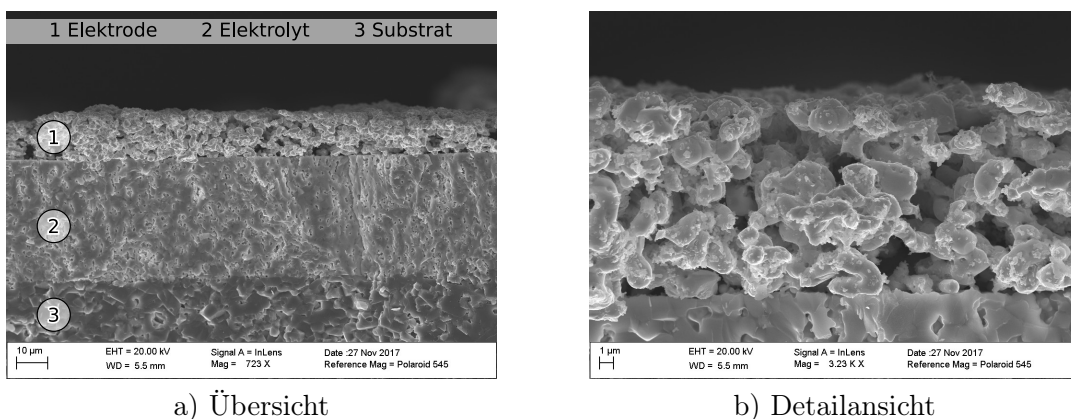


Abbildung 5.18.: REM-Oberflächenaufnahmen der Elektroden von VacuSen

Bereits anhand der Oberflächenaufnahmen mit geringer Vergrößerung lassen sich bei den REM-Bildern der Sensorelemente die gewollten porösen Strukturen erkennen. Besonders deutlich wird die Porosität anhand einer stärkeren Vergrößerung der Elektrodenstruktur im Querschnitt. Exemplarische Querschnittsbilder sind in Abbildung 5.19 dargestellt. So können aus diesen Abbildungen zudem die jeweiligen Schichtdicken zu ca. $10\ \mu\text{m}$ Elektrodendicke und ca. $40\ \mu\text{m}$ Elektrolytdicke bestimmt werden. Insbesondere aus der vergrößerten Teildarstellung ist ersichtlich, dass die Elektrodenporosität in einer dreidimensionalen, komplexen Form ausgeprägt ist. Diese dreidimensionale Porosität kann eine Schwachstelle im Sensordesign darstellen, da zu erwarten ist, dass die hier vorliegende Ausprägung nicht dem thermodynamischen Optimum entspricht und somit eine Materialmigration entstehen kann. Eine Materialmigration könnte folglich auch zu einer Veränderung der Dreiphasengrenze zwischen Messgas, Elektrode und Elektrolyt führen, wodurch, aufgrund der Relevanz für die Signalbildung, ein Einfluss auf das Messsignal zu erwarten ist. Dieser Sachverhalt stellt die Haupthypothese dieser Arbeit zur Hauptursache für eine Sensorsignaldrift dar. Aufgrund der Komplexität dieser Struktur und der schlechten Zugänglichkeit der TPB-Charakteristik ist ein unmittelbarer Nachweis der Materialmigration im Bereich der Dreiphasengrenze nicht möglich. Diese ist lediglich im REM-Querschnitt zugänglich, der mit einer Zerstörung der strukturellen Integrität des Sensorelements einhergeht.


 Abbildung 5.19.: Standard-VacuSen im REM-Querschnitt der Charge VS_{1A}

Grundsätzlich lassen sich ähnliche Morphologien bei REM-Aufnahmen des Modellsystems Pt|YSZ in der Literatur wiederfinden [106, 193, 194]. Neben Sensorelementen, die ihre Porosität insbesondere im Querschnitt offenbaren, ist es bei Sensorelementen geringerer Dichte, wie beispielsweise

bei Charge VS_{2B} , möglich, die dreidimensionale Struktur auch durch eine Oberflächenaufnahme zu erfassen. Eine solche Aufnahmeserie ist für das Sensorelement $VS_{2B}1_r$ in Abbildung 5.20 dargestellt. Die Elektrodenmorphologie ist hier von einer sehr hohlraumdominierten Struktur geprägt. Jedoch handelt es sich bei diesen Aufnahmen im Gegensatz zu den zuvor gezeigten REM-Bildern nicht um die Aufnahmen unbenutzter Elemente, sondern um das Sensorelement $VS_{2B}1_r$, welches in mehreren Messkampagnen über mehrere Wochen vermessen wurde und eine Dunkelfärbung der Kathode aufweist. Diese Verfärbung lässt sich auf die morphologische Struktur zurückführen und hat keine chemische Ursache, die als alternatives Erklärungsmodell und ursprüngliche Hypothese mithilfe energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) am ISE untersucht wurde. So wird im Bereich einer Elektrodenverfärbung dem Ergebnis der EDX-Untersuchungen am ISE zufolge kein PtO_x nachgewiesen und es wurde auch keine andere chemische Verunreinigung vorgefunden, welche eine Dunkelfärbung erklären könnte.

Bei der Analyse der Sensorelemente im REM kommt zudem noch eine häufig auftretende Beschädigung des Elektrolyts zum Vorschein, die insbesondere anhand von Abbildung 5.21 in Form einer Rissbildung zu erkennen ist. Hierdurch wird die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyts stark beeinträchtigt, da das Volumen durch einen Riss stärker unterbrochen wird als durch eine Korngrenze, die bereits zu einer Leitfähigkeitsabnahme führt. Diese klar erkennbare Ausprägung der Elektrolytrisse kann man diese auch im Lichtmikroskop beobachten, auch wenn diese aufgrund der sehr geringen Spaltmaße und der weißen Farbe des Elektrolyts nur schwer zu erkennen sind.

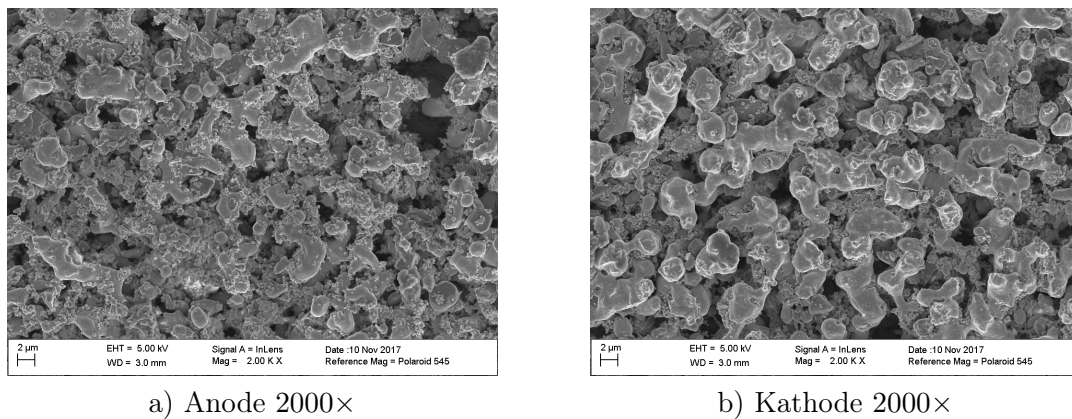


Abbildung 5.20.: REM-Oberflächendetailaufnahme der Elektroden von Sensor $VS_{2B}1_r$

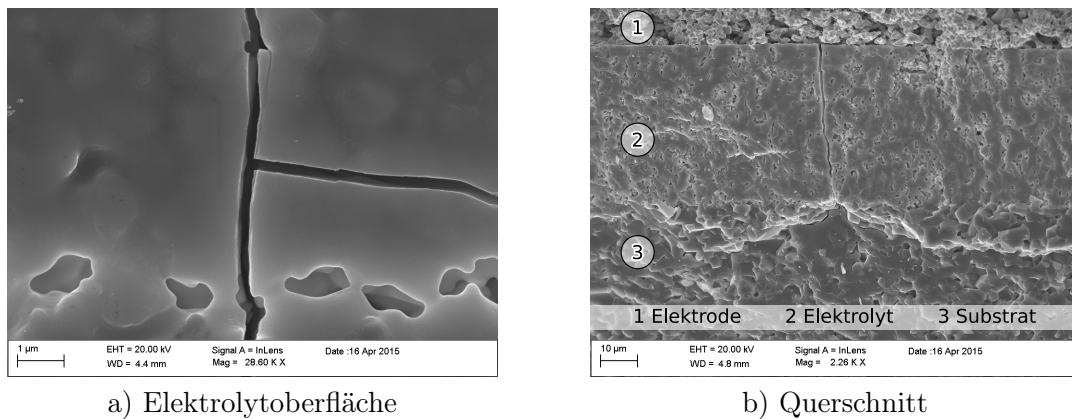


Abbildung 5.21.: REM-Aufnahme der Elektrolytrisse bei Sensorcharge VS_{2B}

Die Elektrolyt-Rissproblematik bei älteren Sensorelementen ist wohlbekannt. An einer Lösung wurde bereits in der Vergangenheit gearbeitet, jedoch konnten Risse auch bei den zu Beginn dieser Arbeit neuesten Sensorelementen der Charge VS_{2B} beobachtet werden (vgl. Abbildung 5.21), wenn auch in einer schwächeren Ausprägung. So ist in der REM-Aufnahme ein klarer Spalt mit einer Breite von ca. $0,2\ \mu\text{m}$ zu erkennen, der nicht nur oberflächlich ist, sondern sich in Abbildung 5.21 b) über die gesamte Elektrolytdicke ausdehnt. Darüber hinaus ist aus diesen REM-Aufnahmen die mangelnde Wohldefiniertheit der Elektrodengeometrie und damit der Dreiphasengrenze ersichtlich. Einige der Platin-Cluster an der Berandung sind elektrisch isoliert und ohne Kontakt zur Hauptstruktur.

5.5.2. Materialanalyse der Sensorbestandteile im EDX-Verfahren

Das EDX-Verfahren (energiedispersive Röntgenspektroskopie) wird häufig in Kombination mit REM-Verfahren angewandt, um orts aufgelöste Informationen über die Zusammensetzung der chemischen Elemente zu erhalten. Hierbei können Elemente mit Ordnungszahlen über 11 typischerweise mit einer Sensitivität ab $0,1\ \%\text{mol}$ Anteil an der Atomanzahl nachgewiesen werden [195–197]. Die Methode basiert im Wesentlichen auf der Nutzung der diskreten Energieniveaus der Atomschale, die von Element zu Element leicht verschieden und somit unterscheidbar sind. So werden Schalen-Elektronen zunächst durch hochenergetische Elektronen im keV-Bereich angeregt, die resultierende charakteristische Röntgenstrahlung spektroskopisch erfasst und den jeweiligen chemischen Elementen zugeordnet [52, 136]. Hierbei ist die Wellenlänge ein Maß für den jeweiligen diskreten Schalenübergang, während die Intensitäten zur Bestimmung der Relativkonzentrationen genutzt werden können. Die im Folgenden gezeigten EDX-Messungen sind ebenfalls wie die REM-Aufnahmen in Kooperation mit dem Fraunhofer ISE entstanden.

Für zwei VacuSen wurden exemplarisch EDX-Linienscans angefertigt. Die Ergebnisse dieser EDX-Linienscans sind in Abbildung 5.23 dargestellt und lassen den zu erwartenden Signalverlauf der Elementkonzentrationen erkennen. Platin (Pt) ist klar im Bereich der Elektroden lokalisiert und im Elektrolytbereich nicht nachzuweisen. Zirkonium (Zr) und Yttrium (Y) hingegen sind besonders stark im Elektrolytbereich lokalisiert und zeigen dort eine vergleichsweise kleine Signalschwankung. Da es sich bei den Elektroden um ein Gemisch von Pt und 8YSZ handelt, sind die Elemente Zr und Y auch im Elektrodenbereich nachzuweisen, wenngleich diese Elemente dort einer größeren Schwankung unterliegen und somit nicht homogen verteilt sind. Der Untergrund, der aus dem Al_2O_3 -Substrat besteht, ist bei der Messung des neuen Elements (Abbildung 5.22) in Form eines Al-Signals nicht nachzuweisen. Somit sind die auf diesem Sensorelement befindlichen Schichten als dicht zu bezeichnen.

Bei dem gealterten Element (Abbildung 5.23) hingegen ist im Elektrodenbereich zusätzlich noch ein unregelmäßiges Al-Signal uneindeutiger Herkunft zu erfassen. Es könnte sich hierbei um den Untergrund oder aber um kleine oberflächliche Partikelanlagerungen handeln, wofür die diskretisierte Lokalisierung spricht. Neben den zu erwartenden Bestandteilen aus der Sensorzusammensetzung konnte darüber hinaus noch Silizium (Si) im Bereich des Elektrolyts nachgewiesen werden, bei dem es sich um Rückstände der Produktion handeln könnte. Dieses könnte aus dem Glas der Heizungsdeckschicht stammen und sich während des Sinterprozesses in geringen Mengen im Ofen verteilen und so auch auf dem Elektrolyt niederschlagen. Es könnte sich aber auch um eine geringfügige Verunreinigung der Siebdruckpaste handeln. Hinsichtlich der Signalstabilität birgt die Anwesenheit von Si im Bereich des Elektrolyts das Risiko einer zusätzlichen Degeneration, da es zu einer Anreicherung des Si an den Korngrenzen des YSZ kommen kann, wodurch die Leitfähigkeit verringert wird [198].

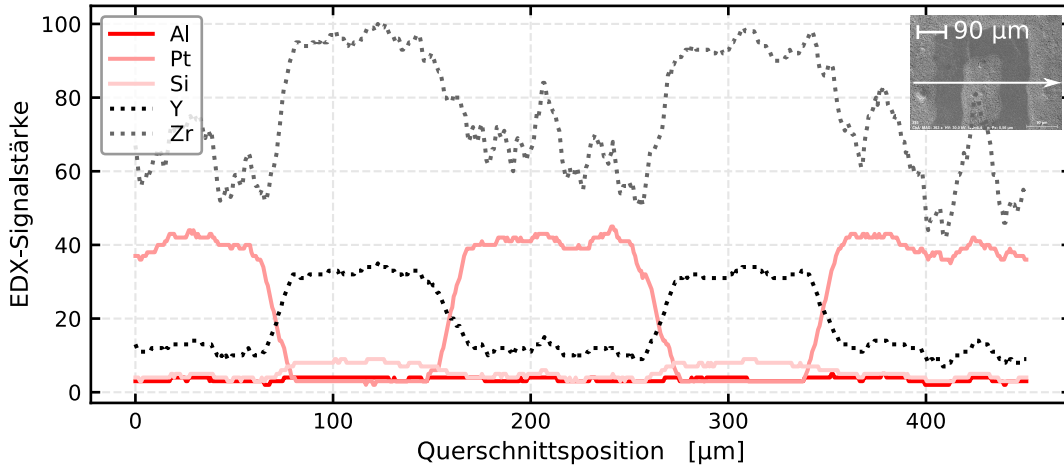


Abbildung 5.22.: Chemische Zusammensetzung eines unbenutzten Siebdrucksensors (VS_{2B}) im EDX-Querschnitt

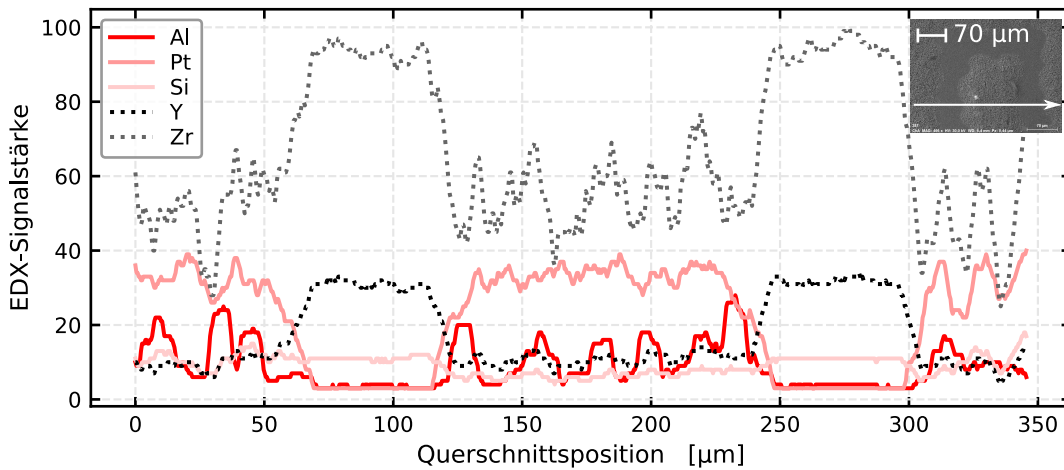


Abbildung 5.23.: Chemische Zusammensetzung eines betriebenen Siebdrucksensors (VS_{2B4}) im EDX-Querschnitt

5.6. Überarbeitung der Sensorgeometrie

Angesichts der in diesem Kapitel aufgezeigten Defizite im Sensordesign ist eine weitere Optimierung des Sensorkonzepts vonnöten. Bei der Neukonzeptionierung sollte die Länge der Sensorelemente auf Wunsch der Firma *Lamtec* auf 23 mm erhöht werden, bei gleichbleibender Sensorelementbreite von 3,5 mm. Dementsprechend ergibt sich zwangsläufig ein Änderungsbedarf an der Geometrie beider Sensorseiten. Die durchgeführten Änderungen sind zusammen mit dem ursprünglichen Elektrodenlayout in Abbildung 5.24 dargestellt. Bei der Darstellung handelt es sich um die Überlagerung der Schichten der Funktionsgeometrie mit der jeweiligen Kontaktfläche. Die CAD-Zeichnung für die Druckvorlagen wurde von RENDLER (Firma *Lamtec*) in enger Kooperation mit dem Autor im Zuge gemeinsamer Design-Diskussionen realisiert.

Die Elektrodengeometrie wurde dahingehend abgewandelt, dass die Interdigitalstruktur nun nicht mehr in einem rechteckigen Muster vorliegt, sondern mit abgerundeten Kanten unter Verwendung von Halbkreisen mit Krümmungsradien der jeweiligen Geometriedimensionierungen. So entspre-

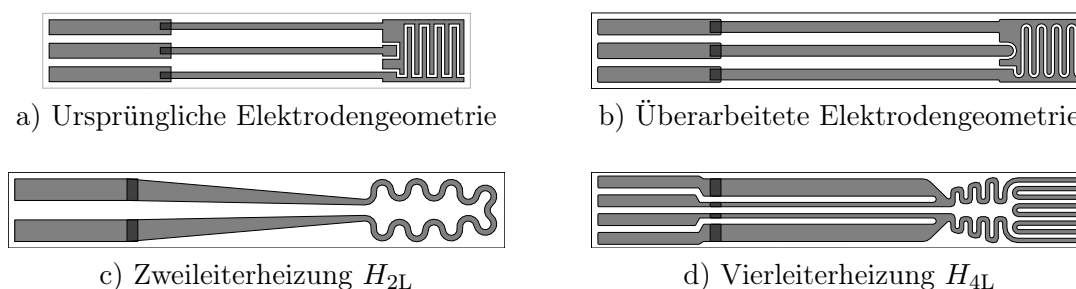


Abbildung 5.24.: Übersicht über die verschiedenen Sensorlayout-Varianten

chen die Außendurchmesser der Elektrodengeometrie der Elektroden-Fingerbreite, während die Innenradien um den zweifachen Elektroden-Zwischenraum erweitert wurden. Durch diese Maßnahme ist der kürzeste Abstand von jedem Punkt der Elektrodenberandung zur Gegenelektrode vereinheitlicht. Folglich wird das System Elektrode-Elektrolyt für den Sauerstofftransfer homogenisiert. Darüber hinaus wird, unter der hypothetischen Maßgabe einer wohldefinierten Realisierung dieser Elektrodengeometrie, eine Spannungsüberhöhung an den Elektrodenecken durch den Spitzeneffekt verhindert, die lokal das Risiko einer Überschreitung der Zersetzungsspannung des Elektrolyts birgt. Neben den Arbeitselektroden wurde auch die Referenzelektrode abgerundet. Zur verbesserten Kontaktierung sind die Zuleitungen im aktuellen Design mit einem größeren Querschnitt konzeptioniert, um die Elektroden niederohmiger zu kontaktieren und die Zuleitungen gegenüber mechanischer Beschädigung und Fertigungsfehlern resistenter zu gestalten.

Neben der Änderung der Elektrodengeometrie bietet es sich zudem an, die Heizung anzupassen. So ist in Abbildung 5.24 c) und d) einerseits die verlängerte Zweileiterheizung H_{2L} und andererseits die neukonzeptionierte Vierleiterheizung H_{4L} dargestellt. Die Hauptänderung an der Heizungsgeometrie ist der Wechsel von zwei auf vier Kontaktflächen, sodass die Vierleitermessung an einem Punkt in größerer Nähe zum Elektrolyten stattfindet und zugleich die Fläche, über die der Widerstand integral gemessen wird, verkleinert wird. Durch diese Änderung ist zu erwarten, dass ein gemessener Temperaturfaktor stärker der tatsächlichen mittleren Temperatur der sensitiven Komponenten entspricht, wenngleich die Messung auch in diesem Konzept deutlich unterhalb der Elektrolytposition durchgeführt wird. Die Geometrie der dünnen Heizmäander ist nicht selbst entworfen, es handelt sich hierbei um einen älteren Entwurf der AG Gassensorik (ILR Dresden), der an eine Vierleitermessung angepasst wurde. Somit stellen die vier Zuleitungen die Hauptinnovation der neuen Heizungsgeometrie dar. Die inneren Leitungen sind hierbei mit geringerem Querschnitt als Spannungsmessleitungen dimensioniert, da bei der Verwendung einer hochohmigen Spannungsmesseinrichtung die Widerstandseinflüsse der Leitungen entfallen (vgl. Abbildung 3.8). Die äußeren Leitungen hingegen sind für den Stromfluss und damit die Leistungseinspeisung vorgesehen und dementsprechend breit dimensioniert, damit die Leistung hauptsächlich an der schmalen Heizerwendel abfällt und dort lokal zu einer Erhitzung führt.

Zusätzlich zu den Änderungen an der zweidimensionalen Sensorgeometrie wurde der Sensorschichtaufbau modifiziert und in diesem Zuge vereinfacht. Das neu erarbeitete Sensorkonzept ist in Abbildung 5.25 dargestellt (vgl. Abbildung 3.2). Neben der Umsetzung der aus Abbildung 5.24 ersichtlichen Geometrieänderungen ist als Hauptmerkmal eine zusätzliche keramische Schutzschicht zur Stabilisierung der Elektrodenmorphologie vorgesehen. Die Notwendigkeit dieser Schutzschicht folgt aus den Messungen stabiler Sensorelemente mit zusätzlichen Fixierungen der Elektroden in Abschnitt 5.4. So wurden im Zuge der Messungen lediglich Elemente als stabil beobachtet, die über zusätzliche Keramiksichten auf den Elektroden verfügen, wenngleich nicht alle diese Elemente stabil sind. Darüber hinaus zeigt die Detailanalyse der mikrostrukturellen Beschaffenheit

der Elektrodenmorphologie in drei Dimensionen (vgl. Abschnitt 5.5) ein komplexes, poröses Gebilde auf, das thermodynamisch als nicht stabil gegenüber thermischen Belastungen zu bewerten ist und daher mechanisch fixiert werden sollte, um mögliche Änderungen an der Dreiphasengrenze zu vermeiden.

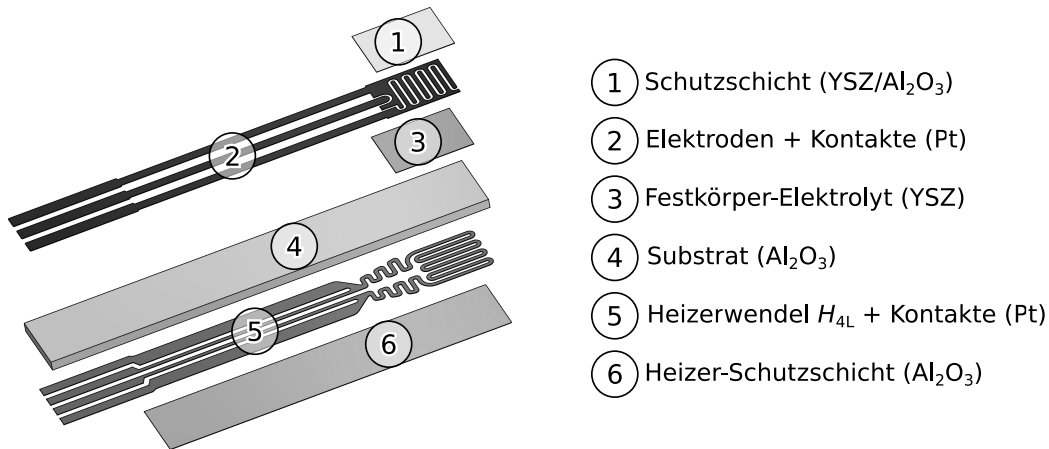


Abbildung 5.25.: Schichtaufbau der VacuSen-Überarbeitung (Charge VS_{4x})

Des Weiteren ist die Anzahl der Sensorbestandteile in Abbildung 5.25 gegenüber der ursprünglichen Lösung in Abbildung 3.2 deutlich reduziert. So fallen die Kontaktdrähte sowie die dazugehörigen Glasabdeckungen weg, wodurch sich die Notwendigkeit der Neuentwicklung einer Sensorkontaktierung ergibt, die in Abschnitt 6.4 thematisiert wird. Überdies sieht dieses Konzept keine eigenen Kontaktflächen-Schichten vor, die im ursprünglichen Design aufgrund der Notwendigkeit des Aufschweißens der Kontaktdrähte aus einer dicken Goldschicht gefertigt wurden. So kann die Kontaktfläche in die Sensorgeometrie integriert und aus demselben Material gefertigt werden. Dies ist insbesondere für die Realisierung von Sensor-Prototypen in innovativen Fertigungsverfahren wie einem lithographiegestützten PVD-Prozess oder einem Inkjetdruck von besonderer Relevanz, da hierdurch der Realisationsaufwand für Prototypen reduziert wird.

Eine erste Umsetzung des neuen Sensorkonzepts im Siebdruckverfahren der Firma *Lamtec* ist in Abbildung 5.26 dargestellt. Abweichend vom präsentierten Sensorkonzept sind die Umsetzungen im Siebdruck noch mit eigenen Druckschichten für die elektrischen Kontaktflächen realisiert, da auf diese Weise die Drucksiebe auch für das ursprüngliche Verfahren mit Kontaktdrähten und Goldflächen einsetzbar bleiben.

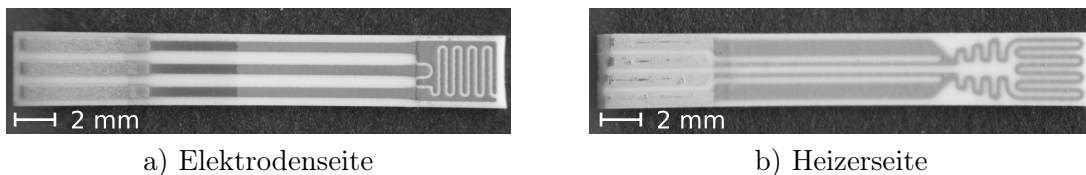


Abbildung 5.26.: Mikroskopaufnahmen der Siebdruck-Sensoren aus der VacuSen-Überarbeitung (Charge VS_{4A})

6. Entwicklung eines Laborsystems zur Sensorcharakterisierung

Zur Langzeitcharakterisierung von Festkörperelektrolytsensoren ist eine geeignete Laborinfrastruktur notwendig. Hierzu muss ein Messaufbau vorhanden sein, der die Sensorcharakterisierung fortlaufend automatisch steuert, sodass Messungen über mehrere Tage und Wochen ermöglicht werden. Hierfür müssen sämtliche relevante Betriebsparameter geregelt und in Messdateien erfasst werden.

6.1. Vorüberlegungen zur Neuentwicklung eines Messsystems

Neben der Langzeitfähigkeit des Labormesssystems ist auch noch die Standardisierung der Datenerfassung wichtig. Ein standardisiertes Datenformat ermöglicht eine teilautomatisierte Auswertung der Versuchsergebnisse über mehrere vom Autor hierfür programmierte Analyse-Skripte. Hierzu bietet es sich an, ein universal nutzbares Dateiformat zu verwenden, das am einfachsten durch reguläre Textdateien im ASCII-Format realisiert werden kann. Die Verwendung einer Textdatei zum Speichern von Messdaten führt im Gegensatz zur Binärcodierung zu einem erheblich gesteigerten Speicherverbrauch. Jedoch können solche Dateien mit verschiedenen Software-Programmen sowie verschiedenen Betriebssystemen genutzt werden. Daher können solche Messdaten auch über mehrere Jahre lesbar bleiben. So ist die zukünftige Nutzung der mit dem Laborsystem erfassten Daten möglich. Ein Beispiel hierzu sind die in Abbildung 1.1 dargestellten Daten aus dem Jahr 2010, die ohne Zusatzaufwand in dieser Arbeit dargestellt und referenziert werden können. Um eine möglichst hohe Kompatibilität mit datenverarbeitender Software, wie zum Beispiel *Microsoft Excel* oder *SAS JMP*, zu gewährleisten und auch einen einfachen Import in eigene Software verschiedener Programmiersprachen, wie beispielsweise in Python, zu ermöglichen, ist die Wahl des Dezimaltrennzeichens als Punkt optimal. Der Dezimalpunkt findet sowohl im englischsprachigen Raum als auch in der Programmierung Anwendung. Hinsichtlich des Trennzeichens gibt es einen größeren Spielraum bei der Auswahl. Aus Gründen der Softwarekompatibilität wurde der Tabulator als Trennzeichen gewählt, obwohl beispielsweise auch Semikolon, Komma oder Leerzeichen möglich wären. Es bietet sich an, die Daten als Tabelle mit lediglich einer Überschriftenzeile, die die physikalische Einheit der Messgröße enthält, zu organisieren. Hierbei können die ersten Spalten die Versuchsidentifikation und die Zeitachse beinhalten.

Neben der eigentlichen Datei-Formatierung ist es zweckmäßig, alle relevanten Messgrößen in einer Datei zu vereinen, wie zum Beispiel Gaszusammensetzung und Restgasdruck im Vakuumrezipienten. Die Verwendung einer einzigen gebündelten Messdatei erleichtert hierbei die abschließende Versuchsauswertung. So tritt bei mehreren Dateien die Problematik der Synchronisation auf. Es ist dementsprechend zusätzlicher Aufwand zu betreiben, um die unterschiedlichen Zeitachsen miteinander zu verbinden. Bei der Verwendung mehrerer Computer zur Messdatenerfassung ohne zusätzliche Hardware-Zeitbasis müssen diese zusätzlich auf eine gemeinsame Zeitbasis zurückgeführt werden. Die synchrone Messdatenerfassung auf einem Computer unter Erfassung der

System-Uhrzeit ist vergleichsweise leicht zu gewährleisten. Jedoch verbleibt die Problematik, dass die Messeinträge unterschiedlicher Dateien in der Regel zu verschiedenen Zeitpunkten erstellt werden, selbst wenn die Zeitachsen synchron verlaufen. Eine Hochgeschwindigkeitsmessung wird hierdurch erschwert. Zur Vereinigung der Messdaten müsste in einem solchen Fall der Gesamtdatensatz auf eine Referenzzeit interpoliert werden.

Zusätzlich zu den eigentlichen Messgrößen bietet es sich an, Statusvariablen der Messung zu erfassen, da die erfassten Daten hierdurch leichter zu kategorisieren sind. Auch die skriptgestützte, teilautomatische Datenauswertung wird durch zusätzliche Indikatorvariablen erleichtert. Diese Indikatorvariablen können als physikalische Sollgrößen erfasst werden, wie z. B. beim Solldruck, oder in Form von abstrakten Versuchsindizes. So ist es beispielsweise möglich, den Druckstufen bei einer Druckstufenmessung eine fortlaufend durchnummerierte Identifikation zuzuweisen. Zugleich kann eine Indikatorvariable für die Versuchswiederholungen eingeführt werden. Durch ein solches Vorgehen können Analyseskripte folglich direkt auf die in der Datei vorhandene Klassifikation zurückgreifen. Beispielsweise wird der Vergleich einzelner Messzyklen durch einfache, direkte Überlagerung möglich. Solche Vergleiche führen direkt zu einer Darstellung der Sensor-Signalstabilität bezüglich Drift und Reproduzierbarkeit. Neben der Erfassung von Primärdaten bietet es sich an, die Versuchsparametrierungen automatisiert in Dateiform zu erfassen und diese dann in datenbankartiger Form zu speichern. So können neben Messprotokollen auch Protokolle für einzelne Sensorelemente und Elektronikmodule automatisiert erstellt werden, sodass für diese Bestandteile der Messung eine lückenlose Historie gegeben ist. Dies wurde beispielsweise für die in Kapitel 7 vorgestellte neue Laborelektronik in Form von in Ordnern strukturieren ASCII-Textdateien realisiert, die die Messhistorie im Umfang von 1,33 GB verteilt auf ca. 1500 Dateien dokumentieren.

6.2. Automatisierung des Messlabors

6.2.1. Entwicklung eines vollautomatisierten Messprogramms

Zur automatisierten Steuerung der Messroutinen und der Datenerfassung wird eine *LabView*-Umgebung gewählt, da *LabView* von *National Instruments* aufgrund der grafischen Natur der Programmierung mittels Signalübertragungsdiagrammen ein vergleichsweise einfaches Verständnis der Programme ermöglicht. Darüber hinaus bietet *LabView* im Vergleich zu anderen möglichen Programmiersprachen den Vorteil der umfangreichen Programmierbibliothek mit einer Vielzahl mathematischer Module. Eine Online-Visualisierung von Messdaten kann bereits durch einen einfachen Aufruf eines Diagramm-Moduls erfolgen und zudem werden weitere vorgefertigte Elemente der Benutzeroberfläche, wie beispielsweise Listen, Tabellen oder Schaltflächen bereitgestellt. Somit kann sich der Entwicklungsaufwand einer Messsoftware größtenteils auf die eigentliche Programmlogik konzentrieren, während die Benutzerschnittstelle und Visualisierung einen vergleichsweise geringen Aufwand erfordern. Zusätzlich ist für den Programmablauf kein manuelles *Scheduling* erforderlich, da *LabView* eine parallele Programmierung unterstützt. Unabhängig platzierte Objekte ohne Signalpfadverbindung werden parallel ausgeführt, wobei die Laufzeitumgebung zwischen echter Parallelität und einer seriellen Verarbeitung entscheidet. Durch Speicherzugriffe über Variablen kann es bei einer parallelen Datenverarbeitung jedoch zu konkurrierenden Schreibzugriffen kommen und weiterhin ist im Allgemeinen die Ausführungsreihenfolge, bzw. die Reihenfolge des Schreibens von Werten in den Speicher unbekannt. Diese beiden Problemstellungen müssen bei der Programmierung bedacht werden, jedoch ermöglicht die Parallelität eine vergleichsweise leichte Programmierung für eine Messumgebung, da sich das Grundproblem mehrerer simultan

laufender Messgeräte sowie Steuer- und Regeleinrichtungen leicht im Programmcode abbilden lässt. So können die einzelnen Hardwaremodule parallel mit eigenen Zykluszeiten laufen, während eine zentrale Datenschnittstelle die Daten ohne konkurrierende Speicherzugriffe einsammelt. Folglich werden bei solch einer Realisierung keine Messwerte durch ältere Speicherkopien überschrieben, auch wenn eine exakte Zuordnung des Messzeitpunkts nicht möglich ist. Es ist lediglich eine Aktualität im Abfrageintervall gewährleistet, die durch das Hardwaredatenintervall limitiert wird.

Auch für die Ansteuerung von Hardwarekomponenten erweist sich LabView als vorteilhaft, da es einerseits spezialisierte Hardware vom Anbieter *National Instruments* für verschiedene Laborszenarien gibt (beispielsweise USB-Schnittstellenkarten) und andererseits eine Vielzahl von Labor-Hardwareherstellern LabView-Treibermodule bereitstellen. Neben proprietären Treibermodulen ist auch die Entwicklung von eigenen Treibern basierend auf Basis-Schnittstellenmodulen, wie beispielsweise einem seriellen Anschluss oder auch Treiber-DLLs möglich. Diese Punkte bilden neben der Verfügbarkeit über eine Hochschullizenz die Hauptgründe für die Verwendung von LabView für verschiedene Programme der Arbeitsgruppe Sensorik. Für die VacuSen bildet als Hardwaretreiber die selbsterstellte VacuView-Software [40] die Basis für Messprogramme mit der VacuTronic. Aufgrund der Parametrierbarkeit der angeschlossenen Sensoren, die hardwareseitig nur über die CAN-Bus-Schnittstelle ermöglicht wird, fällt die Wahl der Sensor-Schnittstelle daher auf den CAN-Bus mittels USB-Adapter *USB-to-CAN compact* von *IXXAT*.

6.2.2. Softwareintegration zusätzlicher Messgeräte

Durch einen Wechsel der Laborräumlichkeiten ergab sich der Bedarf zur Neuanschaffung einer Messeinrichtung zur Messung der Labortemperatur. Die Labortemperatur dient der Referenzierung bei der Kaltwiderstandsvermessung der Sensorelemente. Ursprünglich erfolgte die Temperaturmessung über eine Wetterstation für den privaten Gebrauch ohne Datenblatt. Da neben der Erfassung der Temperatur auch noch die Luftfeuchte für die elektronischen Bauteile und insbesondere auch beim Gaseinlass von Umgebungsluft von Interesse sind, wurde für die Laborklimaaufassung ein Kombinationsgerät zur Messung von Temperatur, Luftdruck und Luftfeuchtigkeit in Form des *GFTB 200* von *Greisinger* ausgewählt. Dieses verfügt zudem über einen USB-Adapter zum Anschluss an einen Messrechner und die mitgelieferte Treiber-DLL-Datei kann als LabView-Treiber genutzt werden, um so die Messwerte der Labormessumgebung zur Verfügung zu stellen. Dieses Laborklimamessgerät wird an das Zentralterminal (Display-PC) im Labor angeschlossen und die Laborklima-Messdaten werden fortlaufend als gleitender Mittelwert in monatlichen Dateien mit einem Messintervall von 1 min zentral gespeichert und darüber hinaus als Netzwerkvariable im proprietären PSP-Protokoll von *National Instruments* für andere LabView-Anwendungen bereitgestellt.

Ein Quadrupol-Massenspektrometer des Typs *QMG-220* von *Pfeiffer* steht zur Detektion unterschiedlicher Gasspezies als Referenzgerät bereit, das zwangsläufig über die mitgelieferte Software *Quadera* betrieben und parametrierbar werden muss. Für die LabView-Anbindung existiert darüber hinaus ein Demo-Projekt im Quellcode, das mittels OPC (*OLE for Process Control*) [56] mit der *Quadera*-Software kommuniziert und als LabView-Treiber genutzt werden kann. Zur Integration in die Labor-Messumgebung wurde auf die bestehenden Demo-Komponenten zurückgegriffen, die Schnittstelle und der Programmablauf jedoch vereinfacht, sodass sich ein Programm-Modul ergibt, welches als Sub-Vi (LabView-Unterprogramm) in die bestehende Messsoftware direkt integriert werden kann.

Für das in dieser Arbeit eingesetzte Impedanzspektrometer des Typs *IM6* von *Zahner* existiert, ähnlich wie beim Massenspektrometer, ein LabView-Demo-Projekt, das als LabView-Treiber genutzt werden kann. Dieses ist in der vorliegenden Form jedoch nur für die Messung von Einzelpunkten oder aber die Fernsteuerung der *IM6*-Software unter Verwendung der in dieser verfügbaren proprietären binären Dateiformate nutzbar. Zur automatisierbaren Nutzung des Impedanzspektrometers wurde daher ein eigenes Softwaremodul für LabView entwickelt, das die Parametrisierung und Durchführung von Impedanzmessungen ermöglicht. Neben der automatischen Parametrierung des Impedanzspektrometers wurde zusätzlich eine Anbindung an die Sensor-Messsoftware realisiert, sodass Impedanzmessungen unter unterschiedlichen Sensorbetriebszuständen und O_2 -Partialdrücken ermöglicht werden.

6.2.3. Ergänzung der Messinfrastruktur um einen Vakuumteststand

Die Messungen aus Kapitel 5 basieren vollständig auf der Verwendung der Hochvakuum-Kammer V_{160} mit einer älteren, rudimentären Automatisierung basierend auf der Messdatenerfassung *VacuView* für den Betrieb mit der *VacuTronic*. Angesichts der in diesem Kapitel aufgezeigten Problematik der Sensordrift und insbesondere eines mehrstündigen Einlaufverhaltens bietet es sich an, einen weiteren Versuchsstand aufzubauen, um die simultane Durchführung von monatelangen Langzeittests parallel zu Schnelltests zu ermöglichen. Darüber hinaus bietet die ursprüngliche Softwareautomatisierung keine Möglichkeit, Versuchsparameter abseits des Totaldrucks p_G des Vakuumrezipienten und damit des O_2 -Partialdrucks p_{O_2} automatisiert zu variieren. Eine solche umfassendere Betriebsparametervariation parallel zu elektrochemischen Untersuchungen erfordert somit einen zusätzlichen Versuchsaufbau mit einer erweiterten Softwarefunktionalität.

Um neben der grundsätzlichen Parallelisierung von Langzeitmessungen und Kurzcharakteristika die grundlegende Funktionalität der Messaufbauten zu erweitern, wurde ein Wechsel der Sensor-Vakuumdurchführung auf UHV-qualifizierte Komponenten vollzogen. Durch die Verwendung von standardisierten UHV-Komponenten, insbesondere elektrischen Durchführungen, kann die Leckrate der neuen, resultierenden Versuchskammer reduziert werden. Gleichzeitig erfolgt so eine Erweiterung der Mess- und Regelfähigkeiten der Versuchskammer hin zu niedrigeren p_G und p_{O_2} . Hierbei ist auch die Aufhebung der Kopplung von p_G und p_{O_2} vorgesehen, indem nicht mehr nur der Einlass eines einzigen Gasgemisches mit fester O_2 -Konzentration konzipiert wird. Durch den Einlass variierbarer Gasgemische lassen sich somit Querempfindlichkeiten des Sensorsystems ermitteln, wobei die Hauptaufgabe aller Versuchsanordnungen zunächst in der Gewährleistung von Signalstabilität und der Reproduzierbarkeit liegt. Die erste Realisierung kann sich jedoch ebenso wie die Versuchskammer V_{160} auf die Verwendung von Umgebungsluft oder synthetischer Luft konzentrieren. Zur Sensorkontaktierung im Vakuum wurden Sub-D 9-Pin-Durchführungen als elektrische Anschlussvariante ausgewählt. Diese Wahl basiert auf der für den Sensor günstigen Pin-Anordnung und der guten kommerziellen Verfügbarkeit vorgefertigter Komponenten, um somit den Aufwand für Individuallösungen und damit verbunden auch die Kosten und den Zeitbedarf minimal zu halten. Durch die Verwendung einer 9-Pin-Durchführung in einer zweireihigen Anordnung mit fünf und vier Pins kann eine einfache Zuordnung zu den Sensorelementen durchgeführt werden, die auf der Elektroden-seite drei Kontakte und auf der Heizungsseite vier Kontakte erfordern. So können die vier Heizungskontakte der 4-Pin-Reihe des Sub-D-Steckers direkt zugeordnet werden, während bei der 5-Pin-Reihe auf die beiden äußeren Pins verzichtet wird und die drei mittleren Pins den Elektroden zugeordnet werden können. Die mechanische Auslegung des Versuchsstands sowie die Erstinbetriebnahme, wurden im Kontext einer studentischen Arbeit durchgeführt [190].

6.3. Entwicklung eines Gesamtdruckreglers

Neben der Neuausrichtung und Erweiterung der Datenerfassungsebene der Messsoftware hat es sich im Verlauf dieser Arbeit als notwendig erwiesen, eine neue Druckregelung zu entwickeln, da die bisherige Lösung eine unzureichende zeitliche Dynamik besaß. Diese ist in Abbildung 6.1 dargestellt. So sind t_{95} -Zeiten (vgl. Abbildung 2.3) im Bereich von ca. 50s für die Einstellung eines Gesamtdrucks von $p_G = 5,31 \cdot 10^{-4}$ mbar bei aufsteigenden und absteigenden Druckstufen vorzufinden. Hierdurch wird zwar die Langzeitfähigkeit einer solchen Messanordnung nicht beeinträchtigt, jedoch würde es sich anbieten, simultan auch die dynamisch transienten Charakteristika der zu vermessenden Sensoren, wie beispielsweise die Ansprechzeit, zu erfassen. Die hier gezeigte langsame Druckregelung verdeutlicht auch die eingeschränkte Interpretierbarkeit der Sprungantwortmessungen mit dem ursprünglichen Messaufbau.

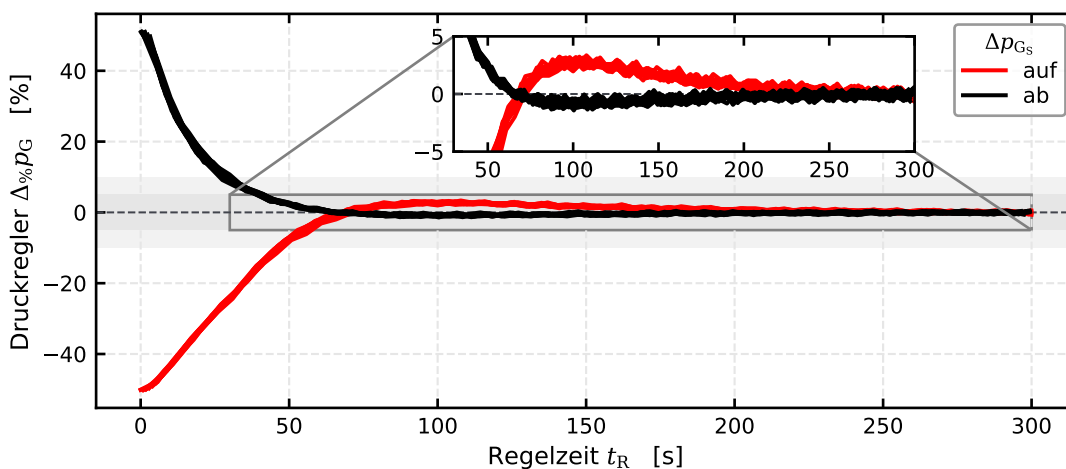


Abbildung 6.1.: Einschwingen des analogen Druckreglers (2013) bei $p_{G_S} = 5,31 \cdot 10^{-4}$ mbar

Darüber hinaus sind die über die analoge Sollwertvorgabe realisierten Gesamtdrücke einer leichten Schwankung unterworfen. Bei dem in Abbildung 6.1 vorgegebenen Druck von $p_{G_S} = 5,31 \cdot 10^{-4}$ mbar handelt es sich um einen korrespondierenden Analogwert des Spannungsausgangs der Sollwertvorgabe, der bei der ursprünglichen Ermittlung der Kennlinie mit $p_{G_S} = 5 \cdot 10^{-4}$ mbar zusätzlich 16 Bit Diskretisierungsfehler korreliert war. Die Diskretisierung durch die Digital-Analog-Wandlung ist nicht die vollumfängliche Ursache für diese Abweichung, auch wenn durch die Verwendung einer logarithmischen Kennlinie die Relativgenauigkeit stark eingeschränkt wird, sich dafür jedoch Gesamtdrücke über mehrere Größenordnungen regeln lassen. So bietet es sich für einen neuentwickelten Druckregler höherer Dynamik an, die Relativgenauigkeit zu erhöhen und auch die Ansteuerung definierter Druckvorgaben zu ermöglichen.

6.3.1. Charakterisierung der Abpumpkurven der Vakuum-Rezipienten

Zur Entwicklung einer Druckregelung und darüber hinaus der späteren Bewertung der Ergebnisse ist es zweckmäßig, zunächst die Abpumpcharakteristik der zu regelnden Versuchsstände zu erfassen. Hierzu sind die Abpumpkurven für die Teststände V_{160} in Abbildung 6.2 und für V_{100} in Abbildung 6.3 dargestellt.

In beiden Abbildungen ist zu erkennen, dass sich die Versuchsstände in Richtung eines Enddrucks von ca. $p_G = 1 \cdot 10^{-7}$ mbar bewegen. Diese Abpumpkurven sind beide ohne zusätzliches Aus-

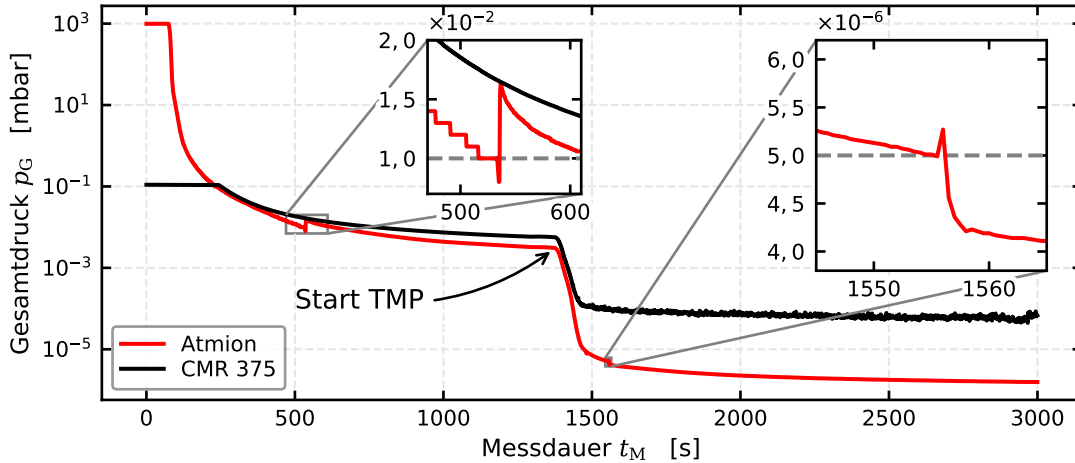


Abbildung 6.2.: Zeitverlauf der Abpumpkurve mit 2 Manometern bei Versuchsstand V_{160}

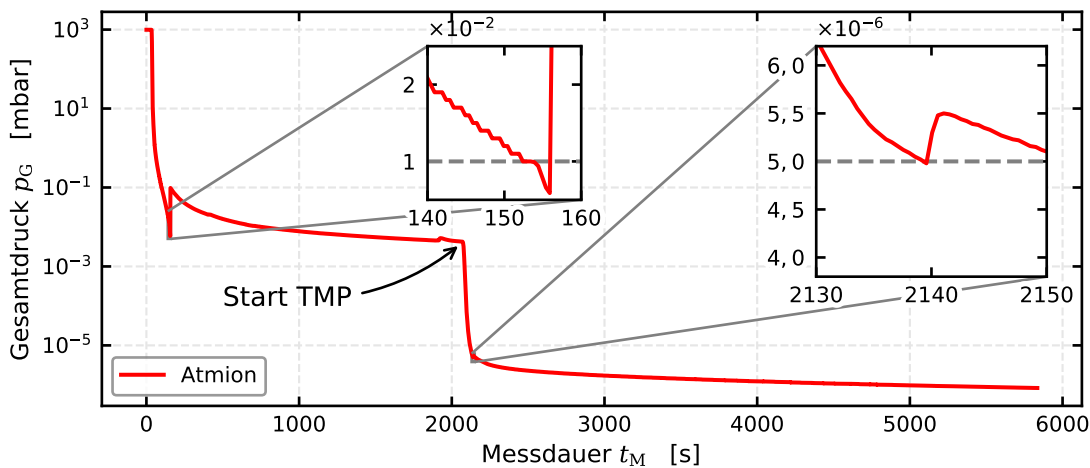


Abbildung 6.3.: Zeitverlauf der Abpumpkurve bei Versuchsstand V_{100}

heizen der jeweiligen Vakuumrezipienten unter Verwendung der jeweiligen Standby-Drehzahlen der Turbomolekularpumpen erzielt worden. Für einen O_2 -Sensor mit Fokus auf einen zunächst terrestrischen Einsatzbereich in der Verfahrenstechnik zur Regelung von PVD-Prozessen ist dieser untere Druckbereich vollkommen ausreichend, da die PVD-Prozesse typischerweise bei einem Gesamtdruck von ca. $p_G = 1 \cdot 10^{-3}$ mbar mit (nach Prozessanforderungen) unterschiedlicher Sauerstoffzugabe gefahren werden. Somit ist auch eine automatisierte Sensorcharakterisierung im Gesamtdruckbereich von $p_G = 1 \cdot 10^{-3}$ mbar bis $p_G = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar bei einem O_2 -Gehalt von 20 %V von besonderem Interesse und sollte über ein geeignetes Stellglied geregelt werden können. Dieser Druckbereich ist zudem noch dem bisher beobachteten Sensorverhalten bei tiefen Drücken geschuldet, da die untersuchten Sensorelemente für Drücke von unter $p_G = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar eine nur noch schlechte zeitliche Dynamik besitzen (vgl. Abbildung 5.14). Der Hauptfokus der Sensorsystemoptimierung im Kontext dieser Arbeit liegt jedoch auf einer Beseitigung der Sensordrift und Erhöhung der Reproduzierbarkeit.

Neben den Enddrücken und Zeitkonstanten sind in den beiden Abbildungen noch zwei Umschalt- punkte bei den Manometern des Typs *Atmion* zu erkennen, die ebenfalls bei einer Regelung Beachtung finden müssen. So erkennt man im Verlauf der Abpumpkurven bei beiden Versuchs-

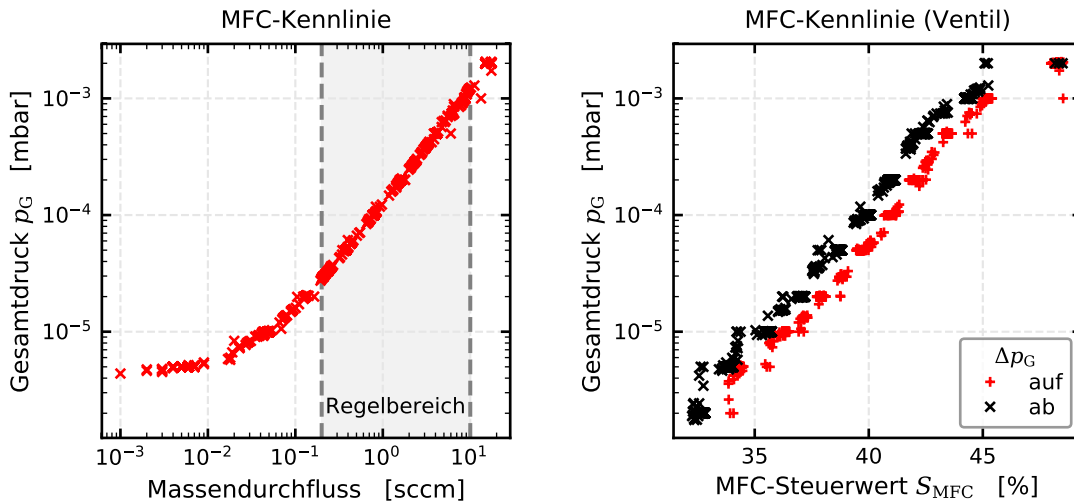
ständen bei $p_G = 1 \cdot 10^{-2}$ mbar eine erste Unstetigkeit im Messverlauf, die insbesondere beim Vergleich mit dem kapazitiven Manometer des Typs *CMR 375* als unphysikalisch erscheint. Darüber hinaus ändert sich an dieser Unstetigkeitsstelle auch noch sichtbar die Diskretisierung des digital übermittelten Druckwerts zu einer höheren Feinheit bei tieferen Drücken. Dieser Umschalt- punkt ist im automatischen Wechsel des physikalischen Messprinzips im Kombinationsmanometer vom PIRANI-Modus (Wärmeleitung) auf den BAYARD-ALPERD-Modus (Ionisation) begründet und dementsprechend in der Anleitung dokumentiert. Aufgrund der Lage dieses Umschaltpunkts muss dieser vorerst nicht für die Druckregelung berücksichtigt werden. Neben diesem Umschalt- punkt ist bei einem Druck von $p_G = 5 \cdot 10^{-6}$ mbar zudem ein weiterer Bereichswechsel zu beobachten, bei dem es sich um eine Messbereichsumschaltung innerhalb des BAYARD-ALPERD-Modus handelt und der bei einer Regelung aufgrund der Lage im Zielregelfenster berücksichtigt werden muss.

6.3.2. Verwendung eines Massenflussreglers zur Druckregelung

Zur Druckregelung eines Vakuumrezipienten wird typischerweise ein hierfür spezifiziertes Regel- ventil verwendet. Angesichts des Zieldruckbereichs dieser Arbeit erscheint die Verwendung eines kostenintensiven UHV-Bauteils als nicht notwendig, zumal eigene Erfahrungen bei der Verwen- dung von Massenflussreglern (*engl. Mass Flow Controller – MFC*) diese bereits für einen Einsatz- bereich bis hinunter zu $p_G = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar qualifizieren. Daher wurde im Kontext dieser Arbeit auf digitale MFCs zur Druckregelung der Vakuumrezipienten zurückgegriffen. Bei einem MFC ist die Stellgröße typischerweise der namensgebende Massendurchfluss, der meist in sccm (*Standard- kubikzentimeter – engl. Standard Cubic Centimeter per Minute*) angegeben wird. Die mit dieser Größe assoziierten Standardbedingungen sind aufgrund der Temperaturabhängigkeit in der all- gemeinen Gasgleichung für eine Referenztemperatur von 0°C bei einem Druck von 1013,25 mbar definiert [199]. Darüber hinaus bezieht sich dieser Wert auf den Volumenstrom innerhalb einer Minute. Somit handelt es sich bei dieser Größe um eine der Teilchenzahl proportionale Angabe, den Massenstrom.

Die Kennlinie eines MFCs des Typs *MF1* von *MKS Instruments* ist in Abbildung 6.4 dargestellt. So erkennt man in der linken Teilabbildung die Abhängigkeit des Vakuumrezipientendrucks vom eingestellten Massendurchfluss. Typischerweise sind MFCs über einen Bereich von 2% bis 100% ihres Nennmassenstroms spezifiziert, daher ist dieser Bereich zusätzlich kenntlich gemacht, da es sich bei dem untersuchten Gerät um eine Variante mit 10 sccm Nennmassenstrom handelt. Es ist davon auszugehen, dass die Messwerte des Massendurchflusses außerhalb dieser Spezifikationen fehlerhaft sein können. Außerhalb der Spezifikationen kann das Gerät zudem nicht zur Massen- flussregelung parametrierbar werden. Bei der hier aufgenommenen Kurve handelt es sich um einen alternativen Betriebsmodus, in dem das Ventil ohne zusätzliche Regelung unmittelbar angesteuert werden kann.

Dieser MFC-Typ wurde als technische Lösung zur Regelung der Vakuumrezipienten gewählt, da er über eine digitale USB-Prozessschnittstelle verfügt, welche durch die Verwendung eines seriellen Kommunikationsprotokolls einfach zur Verwendung an einem Windows-PC mit LabView automa- tisiert werden kann. Darüber hinaus kann das Ventil über den Steuerwert des MFC-Ventils S_{MFC} direkt angesteuert werden, während synchron eine Messung der Gerätetemperatur und des Mas- sendurchflusses erfolgt. Hinsichtlich der Dichtigkeit der Vakuumkammern wurden im Druckbereich keine signifikanten Beeinträchtigungen beobachtet. Die Abpumpkurven in den Abbildungen 6.2 und 6.3 wurden mit eingebautem MF1-MFC erfasst, womit die Leckrate dieses Geräts bereits berücksichtigt ist.

Abbildung 6.4.: MFC-Kennlinien bei Versuchsstand V_{100}

Die Verwendung der unmittelbaren Ventilsteuerung erweist sich als vorteilhaft, da hierbei ein deutlich größerer Druckbereich eingestellt werden kann. Insbesondere ist der Einsatzbereich zu tieferen Drücken hin erweitert, wie aus Abbildung 6.4 ersichtlich wird. In der rechten Teilabbildung erkennt man die Ventilkennlinie des MFCs bei einer typischen Druckstufenfahrt im Zieldruckbereich. Es ist auffällig, dass die Ventilkennlinie einer merklichen Hysterese unterliegt, während die Massendurchflusskennlinie zeitlich stabil bleibt. Auch der deutlich erweiterte Druckbereich ist zu erkennen, wobei das Gerät nicht bei minimaler Öffnung betrieben wurde und prinzipiell auch etwas tiefere Drücke bei Teststand V_{100} als aus der Abbildung ersichtlich eingestellt werden können. Der einstellbare Druckbereich (und damit die Kennlinie) ist aufgrund des Zusammenwirkens von Pumpleistung, Kammervolumen und Gaseinstrom von der jeweiligen Messkammer abhängig. Der Steuerwert des MFC-Ventils S_{MFC} erstreckt sich zudem nicht über den vollen Prozentbereich von 0 % bis 100 % und entspricht nicht dem Öffnungsgrad des Ventils. Es handelt sich stattdessen um die normalisierte Steuerspannung des integrierten Magnetventils. Daher ist mit einem Öffnen auch typischerweise erst ab einem Wert von ca. 30 % zu rechnen, während das Ventil auch bei Werten deutlich unter 100 % bereits über die volle Durchlassöffnung verfügen kann.

Neben einer Hysterese ist zudem noch eine Drift zu erwarten, die sich aufgrund der thermischen Änderungen am MFC äußern kann. So ist neben einer thermischen Volumenänderung der eingesetzten Bauteile und damit einer möglichen Änderung des Öffnungsquerschnitts auch von einer Änderung der magnetischen Eigenschaften auszugehen, beispielsweise durch den thermisch veränderten elektrischen Widerstand der Magnetspule und somit veränderbaren Strömen bei gleichen Spannungen. Betrachtet man den Einfluss der äußeren Temperatur auf die notwendige Ventilstellung zur Regelung von $p_G = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar, so kann man in Abbildung 6.5 eine Abhängigkeit von Ventilwert und Labortemperatur erkennen. Während die Manometermessung von $p_G = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar nur eine leichte Variation von unter 1 % Abweichung zeigt und der Druck somit innerhalb der Digitalisierung des Manometers als exakt geregelt anzusehen ist, erkennt man verschiedene Ventilwerte, die sich in einer klaren Kennlinie äußern. Es fällt jedoch auf, dass einige Werte bei höheren Labortemperaturen aufspalten. Bei genauerer Betrachtung des Zeitverlaufs hingegen fällt auf, dass es sich um die ersten Messwerte handelt, bei denen davon auszugehen ist, dass sich der MFC nach der Initialisierung zunächst thermisch stabilisieren muss. Nach einem solchen Zeitraum, der hier im Umfang von 3 h markiert ist, lässt sich eine näherungsweise lineare Abhängigkeit erkennen.

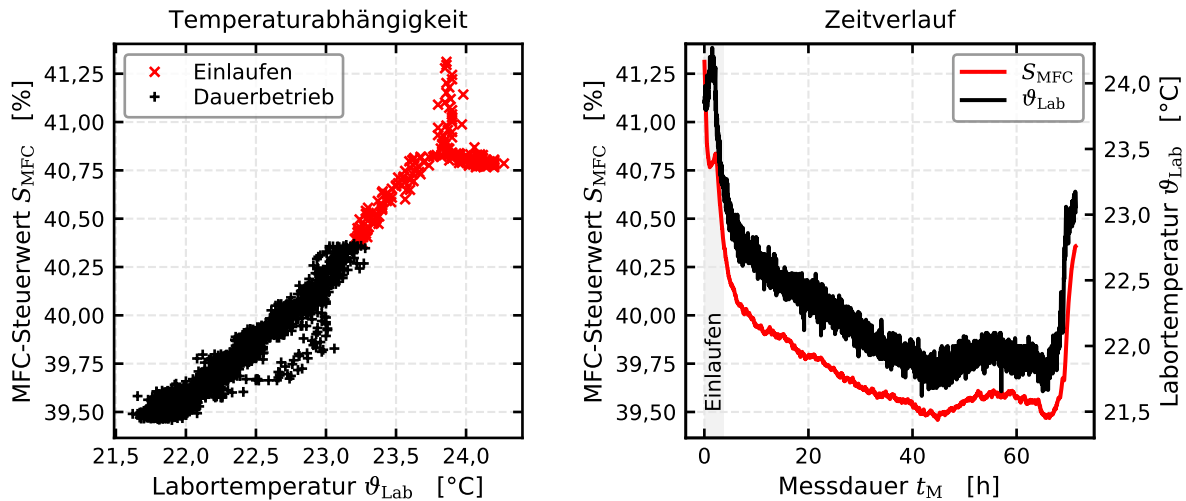


Abbildung 6.5.: Ventilregelung bei $p_{G_S} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar von Versuchsstand V_{160}

6.3.3. Grundkonzept des Software-Gesamtdruckreglers

Die Beschreibung der Programmierung innerhalb dieser Arbeit erfolgt zur übersichtlicheren Darstellung anhand von Diagrammen in UML-Notation (*engl. Unified Modelling Language*) [200, 201]. In Abbildung 6.6 ist ein vereinfachter Programmablauf der Druckregelung dargestellt, der in einem LabView-Modul realisiert ist und mittels Speicherreferenzen von einem Hauptprogramm, beispielsweise der Messsoftware, aufgerufen wird. So ist zunächst der aktuelle Messwert des Gesamtdrucks p_G zu ermitteln. Hierzu läuft parallel zur Druckregelung ein weiteres LabView-Modul im Messprogramm, das zur Hardwareanbindung der Gesamtdruckmessung dient. Die verwendete Hardware ist im Druckmodul wählbar und es werden alle im Labor vorhandenen Manometer der Hersteller *Pfeiffer* und *Vacom* unterstützt. Zur Druckregelung wird lediglich der Ausgabewert p_G benötigt, anhand dessen eine neue angepasste Ventilstellung des angeschlossenen MFCs berechnet wird. Ist die neue Ventilstellung berechnet, so wird diese als Sollwert dem Treibermodul für den MFC übergeben und so der Durchlauf der Regelschleife abgeschlossen.

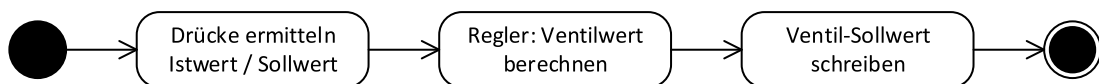


Abbildung 6.6.: Vereinfachter Grundablauf der Druckregelung in UML-Notation

Grundsätzlich basiert die Regelung auf dem Unterschied zwischen dem Istwert des Gesamtdrucks p_G sowie dem durch den Nutzer oder die Automatiksteuerung vorgegebenen Sollwert des Gesamtdrucks p_{G_S} (vgl. Abschnitt 2.3). Jedoch handelt es sich bei der hier gegebenen Situation um kein Problem der linearen Regelungstechnik, auf das man direkt einen linearen Regler anwenden könnte. Der Druck sollte über mehrere Größenordnungen variierbar sein aber der Zusammenhang zwischen Ventilstellung des MFCs sowie dem eingestellten Gesamtdruck ist nichtlinear (vgl. Abbildung 6.4). Daher muss eine abweichende Lösung entwickelt werden, die eine Regelung über mehrere Größenordnungen erlaubt. Ein erster Ansatz ist hier in der logarithmischen Transformation des Drucks zu sehen, da diese Druckbereiche mehrerer Größenordnungen auf einen vergleichsweise kleinen linearen Bereich abbilden kann und die Ventil-Druck-Kennlinie in der halblogarithmischen Darstellung von Abbildung 6.4 eine Gerade bildet.

6.3.4. Realisierung eines einfachen Druckreglers

Nutzt man die logarithmische Transformation zur Bestimmung der Regelabweichung nach Gleichung 2.18, so kann man prinzipiell den Druck über mehrere Größenordnungen stabil regeln. So kann mithilfe dieser Transformation ein paralleler PID-Regler im Schaltbild von Abbildung 2.8 b) genutzt werden. Der P-Teil erweist sich jedoch im transformierten Bereich als schwierig, da dieser zu instabilem Verhalten führen kann. Daher wird die Regelung lediglich über den I-Teil und den Verstärkungsfaktor K_I umgesetzt. Die Funktion dieses logarithmisch transformierten I-Reglers ist in Abbildung 6.7 für den Solldruck $p_{G_S} = 5 \cdot 10^{-4}$ mbar bei $\kappa_I = 0,07$ dargestellt. Es ist ein PT₁-Verhalten mit Totzeit, analog zu Abbildung 2.4 a), zu erkennen, da sich die Regelgröße monoton exponentiell einem Endwert annähert. Bei den gezeigten Kurven handelt es sich um Messreihen an Versuchsstand V_{100} , die ein analoges Verhalten zu Versuchsstand V_{160} besitzen und der Fit ist über die Verallgemeinerung als PT₂-Glied durchgeführt.

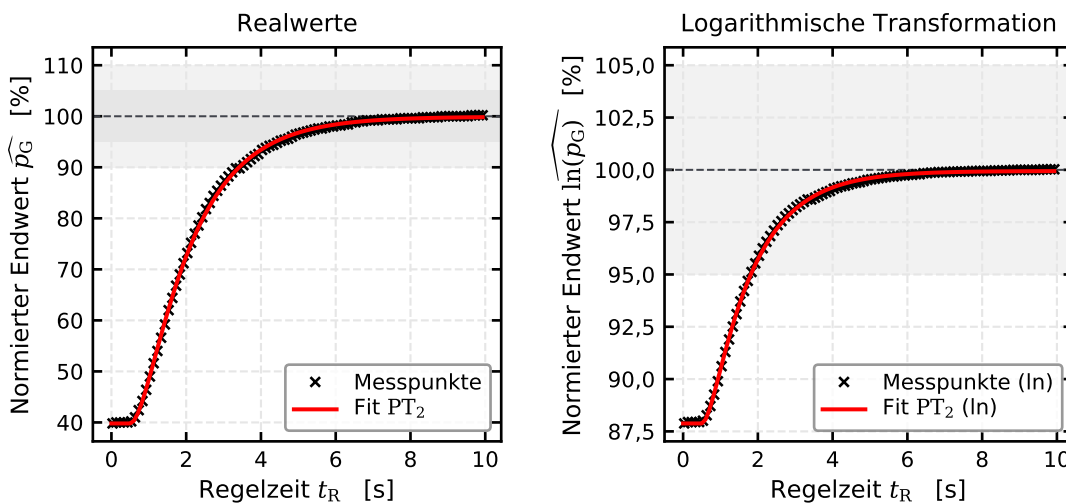


Abbildung 6.7.: Einschwingen des digitalen Druckreglers bei $p_{G_S} = 5 \cdot 10^{-4}$ mbar und $\kappa_I = 0,07$

Erhöht man den Verstärkungsfaktor der Regelung κ_I jedoch auf $\kappa_I = 0,4$, ergibt sich das in Abbildung 6.8 gezeigte Regelverhalten. Hier erkennt man die Analogie zum PT₂-Verhalten aus Abbildung 2.4. Das PT₂-Verhalten ist bei einer I-Regelung typischerweise zu erwarten und beinhaltet ein PT₁-Verhalten bei geringer Verstärkung als Grenzverhalten. An beide Messreihen kann ein Fit für ein PT₂-Verhalten aus den Gleichungen 2.13 – 2.16 unter Beachtung der Fallunterscheidungen durchgeführt werden. Die Fits sind hierbei jeweils auf die dargestellte Skalierung angewandt. Während sich das PT₁-Verhalten aus Abbildung 6.7 in beiden Transformationen gut darstellen lässt, wird bei Abbildung 6.8 offenbar, dass die logarithmische Transformation besser angepasst werden kann. Diese bildet die Grundlage der Regelung. Das PT₂-Verhalten wird zwar auch nicht in der logarithmischen Transformation ideal erzielt, die Abweichungen könnten jedoch auf eine zusätzliche Dämpfung aufgrund der Trägheit beim Gaseinlass zurückzuführen sein. Bei beiden hier präsentierten Einstellungen für κ_I ist zusätzlich noch der Bereich 95% sowie in der linearen Darstellung zusätzlich 90% um den Endwert markiert. Es ist bei allen Abbildungen eindeutig zu erkennen, dass innerhalb von 10s alle Messwerte innerhalb eines 5%-Toleranzbands stabilisiert sind. Hierbei bezieht sich die Angabe nicht auf den Hubweg des Signals, sondern auf den absoluten Endwert, um eine direkte Aussage über die Qualität des Gesamtdruck-Istwertes p_G treffen zu können, der für das resultierende Sensorsignal der zu vermessenden O₂-FES entscheidend ist. Somit ist bereits mit dieser einfachen Realisierung die Regelzeit t_R zum Erreichen von t_{99} der vorherigen Regelung (vgl. Abbildungen 6.1, 6.13) deutlich unterboten.

Grundsätzlich ist eine Regelstrategie mit oder ohne Überschwingen zu wählen. Abbildung 6.8 zeigt ein nicht unerhebliches Überschwingen in Höhe von knapp 170 % des Sollwerts, das es zu vermeiden gilt. Ungeachtet dessen kann ein leichtes Überschwingen bei der Druckregelung toleriert werden, wenn der Sollwert hierdurch schnell erreicht wird, ähnlich zum aperiodischen Grenzfall bei gedämpften Schwingungen in der Physik [52, 61, 62, 76].

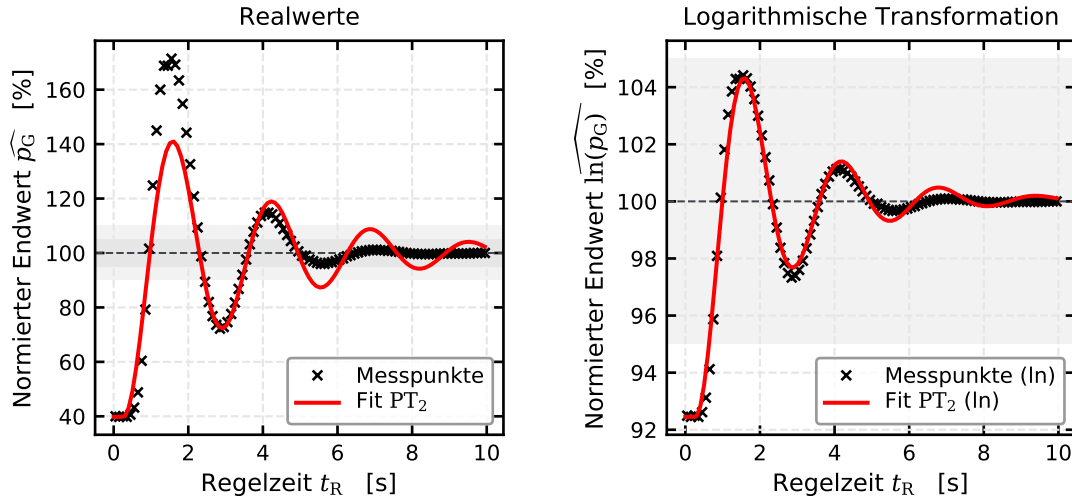


Abbildung 6.8.: Einschwingen des digitalen Druckreglers bei $p_{G_S} = 5 \cdot 10^{-4}$ mbar und $\kappa_I = 0,4$

6.3.5. Erweiterung des Druckreglers zur Optimierung des Regelverhaltens

Zur weiteren Verbesserung der Druckregelung wird der I-Regler in logarithmischer Transformation erweitert. Die wichtigste Änderung stellt hierbei die Nutzung der Ventilkennlinie dar, die exemplarisch in Abbildung 6.4 dargestellt ist. So kann durch eine Vorsteuerung der Ventilspannung basierend auf der Kennlinien-Ventilstellung die Regelung für das Erreichen des Soll-drucks p_{G_S} weiter beschleunigt werden. Anschließend erfolgt die eigentliche Regelung zur Beseitigung der Restabweichung und zur Kompensation dynamischer Störungen. Jedoch müssen die gezeigte Hysterese des Ventils und auch die Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur berücksichtigt werden. Diese Kompensation kann ein aufwendiges, mehrdimensionales Regelfeld ergeben. Zur Vereinfachung dieser Problematik wird die Strukturierung der typischen Messungen in Druckstufenfahrten mit periodischem Druckprofil ausgenutzt, das typischerweise in einem Zeitintervall von unter 2h wiederholt wird. Es ist davon auszugehen, dass sich das System nach einem gewissen Einlaufverhalten zumindest bezüglich der intrinsischen Einflussfaktoren, wie beispielsweise einer Eigenerwärmung, im Betrieb stabilisiert (vgl. Abbildung 6.5). Daher kann bei einem periodisch wiederholten Sollwert die jeweils letzte Ventilstellung zum stabilen Erreichen eines Soll-drucks p_{G_S} genutzt werden, mit zusätzlicher Fallunterscheidung in Druckerhöhungen und Drucksenkungen.

Diese Anfangswerte können einen erheblichen Beitrag zur weiteren Verminderung der t_{95} -Zeiten bei der Druckregelung leisten, müssen jedoch kontinuierlich aktualisiert werden. Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass bei der Initialisierung einer Messroutine nach einer Pause die Anfangswerte für den ersten Druckzyklus fehlerhaft sind. Verglichen mit einer Regelung ohne solche Anfangswerte sind diese Störungen als unerheblich zu bewerten. Zusätzlich kann neben der Regelung auf Basis der Regelabweichung über eine Differenzbildung

$$\varepsilon_{\ln} = \ln(p_{G_S}) - \ln(p_G) \quad (6.1)$$

auch noch eine weitere Regelabweichung durch Berechnung des Verhältnisses von Solldruck p_{GS} zu Istdruck p_G gebildet werden

$$\varepsilon_{\text{rel}} = \frac{p_{GS}}{p_G}. \tag{6.2}$$

Diese Relativabweichung (Gleichung 6.2) kann ebenfalls als Grundlage einer Integration zur Regelung verwendet werden, ist jedoch aufgrund der Natur der Variation beider Größen über mehrere Größenordnungen über den gesamten Regelbereich als äußerst instabil zu bewerten. Nutzbar wird ε_{rel} jedoch, wenn die Gültigkeit auf einen Ist-Druckbereich relativ nahe am Sollwert limitiert wird. So ist es beispielsweise möglich, durch die kontinuierliche Verwendung von ε_{ln} über den gesamten Druckbereich und die zusätzliche gezielte Verwendung von ε_{rel} nahe am Sollwert, das Regelverhalten weiter zu modifizieren und die Konvergenz zu verbessern. Diese Überlegungen bilden die Basis für den neuen optimierten Vakuum-Druckregler. Ein UML-Sequenzdiagramm zum Programmablauf des Reglermoduls ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Die aktuellen Korrekturwerte der Integration für den logarithmischen Teil werden parallel zur Relativkorrektur berechnet, die einer Fallunterscheidung unterliegt. Diese Korrekturwerte werden zu einer gemeinsamen Integrationsvariable addiert und im Anschluss mit dem initialen Ventilwert, beziehungsweise bei einer Änderung des Solldrucks mit dem Initialwert der fortlaufend aktualisierten Ventilkennlinie summiert. Daraufhin wird eine Bereichsprüfung durchgeführt, um Bereichsüberschreitungen zu verhindern. Dies ist insbesondere wichtig, falls der Regler weiterläuft, ohne dass das Ventil gestellt wird, sodass bei einer erneuten Regelung ausgehend von steuerbaren Werten fortgefahren werden kann. Dieser Fall sollte jedoch im regulären Programmablauf nicht auftreten und ist eine zusätzliche Sicherheit. Nach Verifikation der Gültigkeit des Ausgabewerts wird die Integrationsvariable aktualisiert, welche zusammen mit dem Initialwert den Ausgabewert bildet.

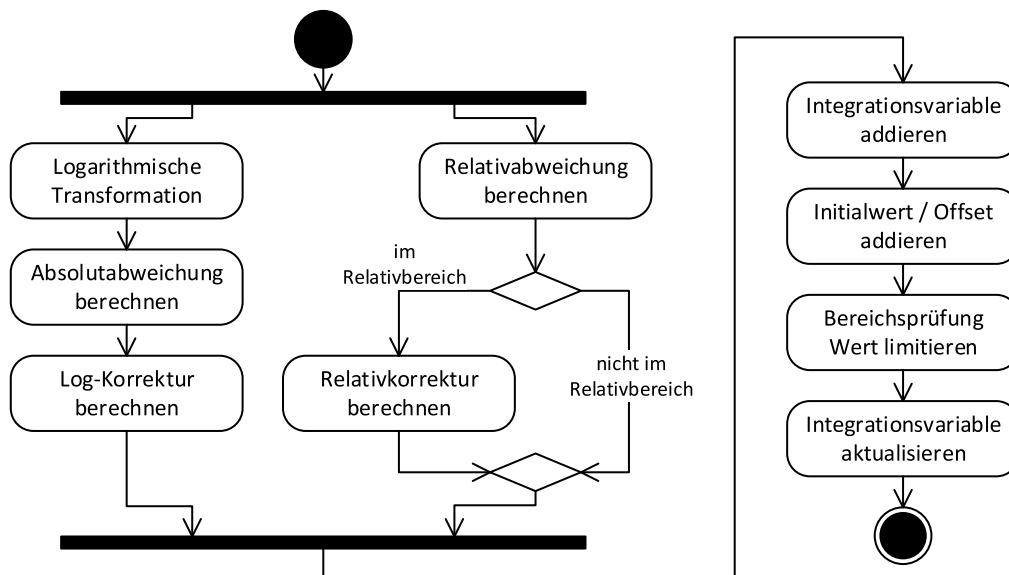


Abbildung 6.9.: Detailablauf der Druckregelung innerhalb des Regler-Moduls in UML-Notation

6.3.6. Ergebnisse der verbesserten digitalen Druckregelung

Zur Ermittlung der idealen Regelparameter wurden empirische Messreihen durchgeführt, die zu der Reglereinstellung führten, die in Abbildung 6.10 dargestellt ist und dem Ablaufplan in Abbildung 6.9 folgt. So zeigt Abbildung 6.10 für einen Solldruck $p_{GS} = 5 \cdot 10^{-4}$ mbar bei den Regelparametern $\kappa_{I(\text{ln})} = 0,07$ und $\kappa_{I(\text{rel})} = -0,2$ eine t_{95} -Zeit von unter 2 s bei nur geringem Überschwingen

von ca. 15 %. Analog zu der Vorgehensweise aus Abbildung 6.8 ist auch hier ein PT_2 -Verhalten gefittet. Es ist auffällig, dass das Regelverhalten nicht mehr durch ein PT_2 -Verhalten beschrieben werden kann, was angesichts der aufwendigeren Reglerstruktur zu erwarten ist. So nähert sich der geregelte Istwert nach einem einfachen Überschwingen monoton an den Endwert an und die Totzeit zu Beginn der Regelung ist durch die Vorsteuerung anhand der Ventil-Kennlinie nahezu eliminiert.

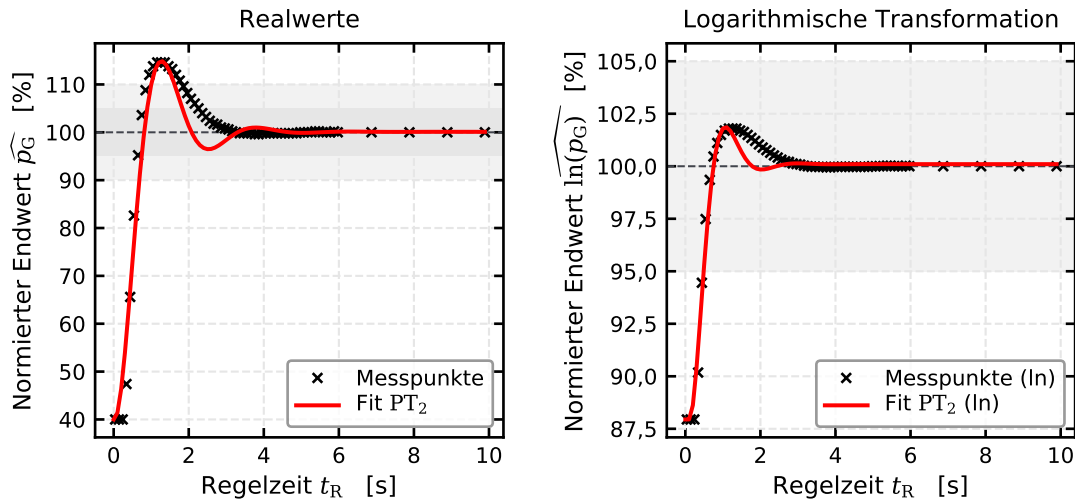


Abbildung 6.10.: Einschwingen des digitalen Druckreglers bei $p_{GS} = 5 \cdot 10^{-4}$ mbar, $\kappa_{I(\ln)} = 0,07$ und $\kappa_{I(\text{rel})} = -0,2$

Bei der Darstellung in Abbildung 6.10 handelt es sich jedoch nur um einen einzelnen Versuchslauf mit ansteigendem Druck. Die Güte und Geschwindigkeit der Regelung lässt sich besser anhand der Überlagerung mehrerer Einzelmessungen verschiedener Änderungsrichtungen darstellen. Abbildung 6.11 zeigt das Regelverhalten für jeweils sechs Druckwechsel der Richtungen *auf* und *ab*. So ist ein grundsätzlich ähnliches Verhalten der Druckregelung für beide Richtungen zu erkennen mit ähnlichem Überschwingen und ähnlicher Variationsbreite. Die absteigenden Druckstufen zeigen darüber hinaus noch leichte Störungen in Form eines waagerechten Plateaus auf, die auf interne Störungen bei der Druckmessung zurückzuführen sind und ihren Ursprung weder im Regler noch in der Messsoftware haben.

Für die Qualität der Regelung ist das Erreichen eines dynamischen Gleichgewichts mit einem quasistationären Endwert entscheidend, der nach Möglichkeit nur leicht gestört sein soll. Anhand von Abbildung 6.11 lässt sich bereits gut erkennen, dass eine stabile Regelung vorliegt, insbesondere im Vergleich zur ursprünglichen Realisation in Abbildung 6.1. Für eine detailliertere Auswertung des Regelverhaltens wurden bei Versuchsstand V_{160} mehrere Druckniveaus in einer regulären Druckstufenfahrt für jeweils 5 min angesteuert und die Varianz innerhalb des Zeitraums von 1 min am Ende des Druckniveaus ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Auswertung finden sich bezüglich der Absolutwerte und Relativabweichungen sowohl für den neuen optimierten Druckregler, als auch die ursprüngliche analoge Regelung in Abbildung 6.12. Es ist zu erkennen, dass sowohl hinsichtlich der Standardabweichung als auch der Relativabweichung der neue optimierte Druckregler ein signifikant stabileres Druckniveau regeln kann, mit Abweichungen von unter 0,1 % Variation bezogen auf den Mittelwert. Ein Absolutfehler ist bei beiden Reglern nicht zu erkennen. Neben den Regelgüten zeigt sich auch ein leicht verschobener Druckbereich beider Reglerrealisierungen, der darin begründet ist, dass bei einem festen O_2 -Anteil im Restgasgemisch die Untersuchung niedrigerer O_2 -Partialdruckbereiche ermöglicht werden soll.

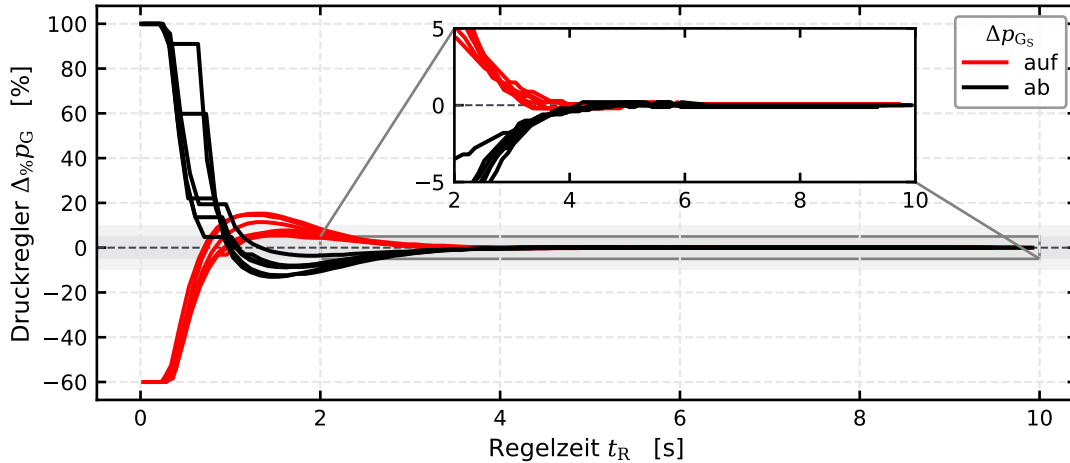


Abbildung 6.11.: Einschwingen des digitalen Druckreglers (2018) bei $p_{G_S} = 5 \cdot 10^{-4}$ mbar in mehreren Versuchsläufen

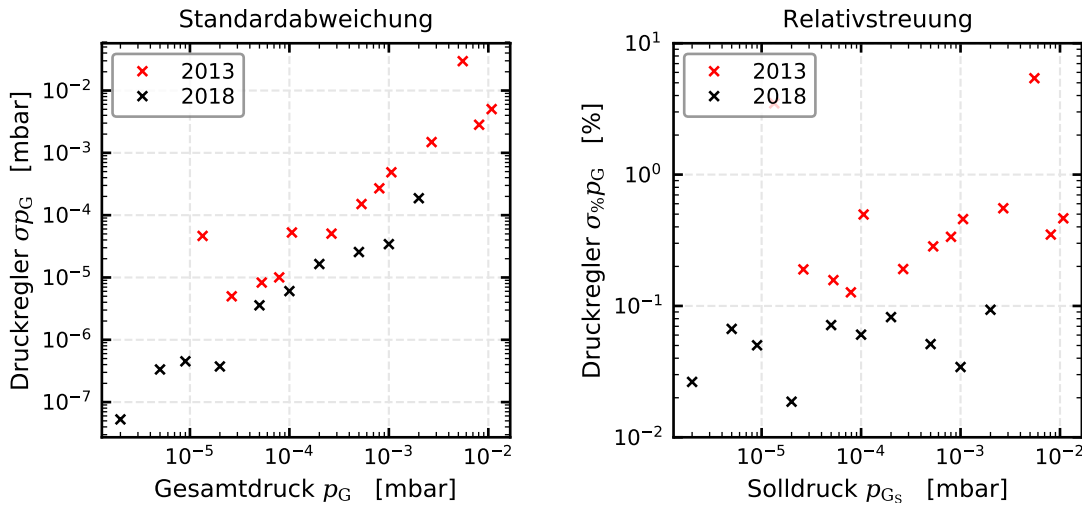


Abbildung 6.12.: Druckreglerstreuung im eingeregeltten Bereich (1 min)

Aus diesen Messungen lassen sich bereits Konsequenzen für die prinzipiell messbaren Sensorsignale ableiten. Bei der Realisierung von deutlich stabileren Druckniveaus ist eine geringere Varianz des Sensorstroms zu erwarten. So wird es einfacher, ein Sensorrauschen selbst bei geringeren Aufzeichnungsintervallen zu identifizieren, was eine präzisere Quantifizierbarkeit dieses Rauschens ermöglicht. Bereits anhand der Abbildungen 6.7, 6.8, 6.10, und 6.11 ist erkennbar, dass die neuentwickelte Reglervariante eine erheblich schnellere Druckregelung der Versuchskammern ermöglicht. Wertet man die Sprungantworten bei Drucksprüngen innerhalb von Druckstufenfahrten hinsichtlich der t_{9x} -Zeiten beider Reglervarianten aus, so erhält man die Ergebnisse aus Abbildungen 6.13 und 6.14 über die jeweiligen Druckniveaus. Abbildung 6.13 illustriert hierbei die ursprüngliche Reglervariante, die mit Druckstufenlängen von 10 min vermessen wurde. Zunächst zeigt sich ein klarer Ausreißer für beide dargestellten t_{9x} -Zeiten bei einem Druckniveau von ca. $p_{G_S} = 5 \cdot 10^{-3}$ mbar, das in den automatisierten Langzeittestläufen ebenso wie die anderen Druckvorgaben aufgrund der Digitalisierungsdiskretisierung und der verwendeten Analog-Schnittstelle nicht exakt vorgegeben werden kann ($p_{G_S} = 5,53 \cdot 10^{-3}$ mbar). Die Abweichung der Regelzeit nahe an der Druckstufenzeit von 600 s ist durch periodisch auftretende Störungen zu erklären, hier ist der Regler nicht

in der Lage, das Druckniveau sauber zu regeln. Die anderen Druckniveaus hingegen können mit t_{95} -Zeiten eingestellt werden, die im Bereich von ca. 30 s bis 60 s liegen. Hinsichtlich der t_{99} -Zeiten ergibt sich eine deutlich schlechtere Performanz, die auch in der Regelgüte begründet liegt, die aus Abbildung 6.12 bestimmt werden kann. So ist zu erwarten, dass sich die Regelgenauigkeiten $\sigma_{\%} p_G$ im Bereich zwischen 0,1 % und 1 % zusammen mit der eigentlichen Zeit zum Einstellen von 99 % des Endwerts überlagern und daher die hohe Streubreite der t_{99} -Zeiten hervorrufen. Folglich ist auch ein Einfluss auf die mittlere t_{99} -Zeit zu erwarten.

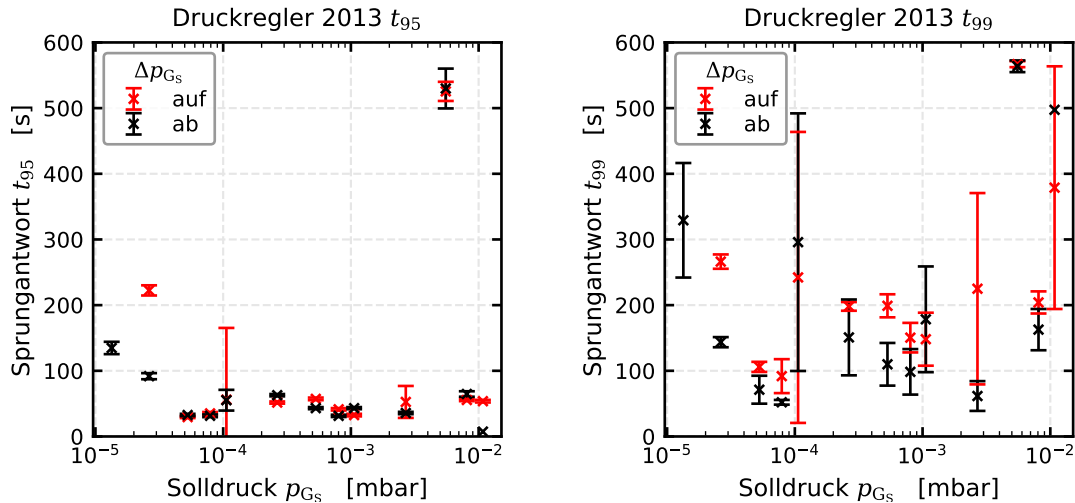


Abbildung 6.13.: Einregelzeiten des analogen Druckreglers *RVG 050 C* von *Pfeiffer*

Die t_{9x} -Zeiten des neuentwickelten Druckreglers (Abbildung 6.14) weisen signifikant verbesserte Regelzeiten auf. Hinsichtlich der t_{95} -Zeit treten im Mittel Regelzeiten im Bereich von ca. 2 s auf, wobei ein Druckniveau innerhalb der Diskretisierung des Druckmessgeräts exakt vorgegeben werden kann. Es fallen jedoch zwei Ausreißer mit deutlich abweichendem Verhalten auf, das auf einen Fehler des verwendeten Atmion-Manometers zurückgeführt werden kann. So gibt es in dem Druckbereich von $p_{G_S} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar eine Messbereichsumschaltung bei Druckanstieg, die zu einem Peak um mehrere Größenordnungen im Messsignal führt und von der Steuerelektronik des Manometers fehlerhaft am Digitalausgang ausgegeben wird. Messbereichsumschaltungen sind für Messgeräte im Allgemeinen üblich und bereits die Abbildungen 6.2 und 6.3 zeigen diese für das hier verwendete Manometer. Dementsprechend wurde der selbstentwickelte LabView-Geräte-Treiber um eine Maskierung bei Druckanstieg im Bereich von $p_{G_S} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar ergänzt, sodass die fehlerhaften Daten weder aufgezeichnet noch zur Druckregelung verwendet werden. Hierbei wird der Wert nicht konstant gehalten, sondern auf NaN (*engl. Not a Number*) gesetzt, um die fehlerhaften Daten eindeutig zu kennzeichnen und aus jeglicher Auswertung auszuschließen. Die t_{99} -Zeiten des neuentwickelten Druckreglers zeigen eine signifikante Verbesserung gegenüber dem Ursprungszustand. So sind diese über weite Druckbereiche bei ca. 4 s mit relativ geringer Streuung zu erwarten. Hier macht sich auch die verbesserte Regelgüte bemerkbar, die sich meistens nur in der kurzfristigen Abweichung um ein einzelnes Digitalisierungsinkrement des Manometers äußert, das im Folgenden ausgeregelt werden kann, wodurch die erreichbare Regelgüte in Abbildung 6.12 limitiert wird. Hinsichtlich der Regelzeiten t_{9x} sei angemerkt, dass die Druck-Messdaten lediglich im Intervall von 100 ms bereitgestellt werden und eine t_{95} -Zeit im Bereich von ca. 2 s daher auf der Verwendung von lediglich 20 Messwerten beruht. Diese Regelgüte bei den hier genannten Zeiten wird als nahe an der Grenze des technisch Möglichen angesehen, insbesondere angesichts der Weitbereichscharakteristik des zu regelnden Drucks über drei Größenordnungen.

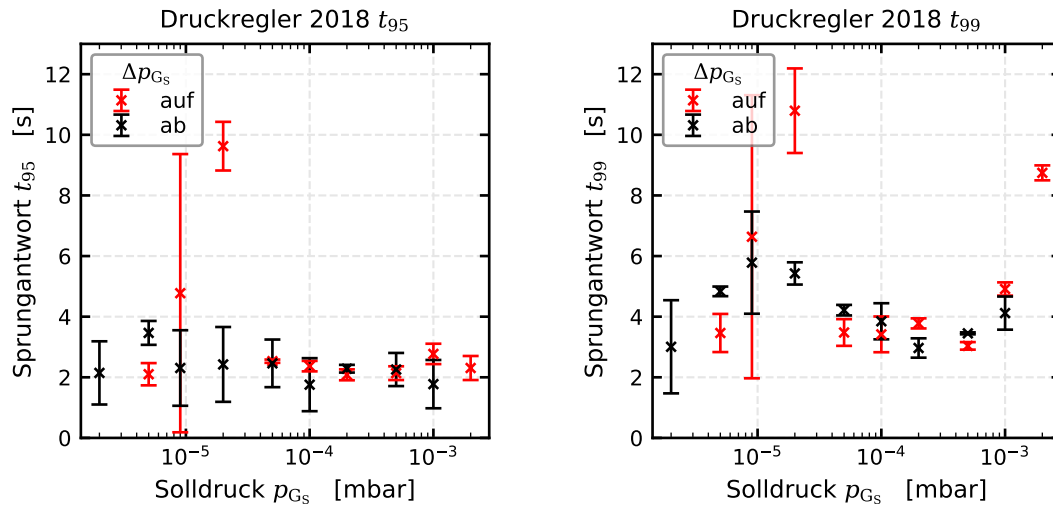


Abbildung 6.14.: Einregelzeiten des neuentwickelten digitalen Druckreglers

6.4. Entwicklung einer flexiblen Sensorkontaktierung

Als Bestandteil des verbesserten Sensorkonzepts bietet sich der Verzicht auf eine Kontaktierung über am Sensorelement aufgeschweißte Drähte an. Dafür muss ein alternatives Kontaktierungskonzept entwickelt, erprobt und optimiert werden. Der Wechsel der Sensorkontaktierung ist einerseits in der teilweise schlechten Verfügbarkeit der ursprünglich eingesetzten Kontaktdrähte in Kleinmengen begründet, andererseits entfällt durch einen Wegfall der Kontaktdrähte beim Sensorhandling die Notwendigkeit, diese filigranen Kontaktdrähte zu verlöten. Durch eine somit vereinfachte Handhabung lässt sich folglich viel Zeit beim Umrüsten einer Versuchskammer mit neuen Sensorelementen beim Messkampagnenwechsel sparen.

Die ursprüngliche Sensorkontaktierung basiert auf aufgeschweißten Kontaktdrähten, die mit einer Buchse des Typs *Mini-Snap B Größe 2* von *ODU* verlötet werden (Abbildung 6.15). Diese Buchse dient gleichzeitig als kostengünstige Vakuumdurchführung, da sie zwar nur über IP68 spezifiziert ist, sich aber aufgrund einer relativ niedrigen Leckrate auch für den Einsatz im Hochvakuum qualifiziert. Beispielsweise waren bei der Vermessung der Abpumpkurve in Abbildung 6.2 insgesamt 13 dieser Buchsen als Vakuumdurchführungen für Sensorelemente im Versuchsstand V_{160} verbaut. Trotz dieser Lecks konnte der Zieldruckbereich auch bei Standby-Drehzahl der Turbomolekularpumpe erreicht werden. Es gilt jedoch anzumerken, dass sich in Abhängigkeit von den verwendeten Buchsen andere, teils höhere, Enddrücke ergeben. Auch die Sorgfalt und das aufgebrauchte Drehmoment beim Einbau haben einen Einfluss auf den zu erreichenden Enddruck, zumal die Sensorbuchsen mithilfe eines Gewindes eingeschraubt werden, wodurch die Gewindgänge zusätzliche Dichtflächen darstellen.

In einer ersten Iteration des Kontaktierungsdesigns wurde zusammen mit SCHERER ein Sensoradapter aus PEEK (Polyetheretherketon) mit Federkontakten aus CuBe-Bronze (Kupfer-Beryllium) entwickelt, der in der Mitte von Abbildung 6.15 im Vergleich zur ursprünglichen Lösung im linken Bereich dargestellt ist. So entfällt durch diesen Adapter die Notwendigkeit für Kontaktdrähte auf dem Sensorelement und nach dem einmaligen Verlöten von Sensoradapter und Buchse ist ein Sensortausch über das einfache Abziehen und Einstecken des Sensorelements zu bewerkstelligen. Das Grundkonzept des neuen Adapterdesigns (PA_1) ist auf einen älteren Entwurf der Firma *Lamtec* mit jeweils drei Federn aus Federstahl auf beiden Sensorelementseiten zurückzuführen und wurde von SCHERER im CAD realisiert. Hierbei fiel die gemeinsame Wahl des Federmaterials abweichend

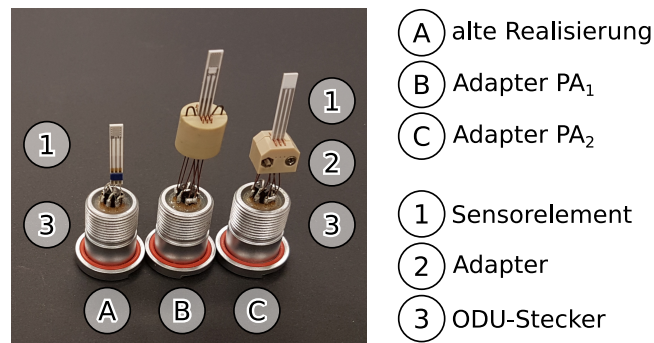


Abbildung 6.15.: Übersicht über die verschiedenen Sensorkontaktierungslösungen

zur Realisierung von *Lamtec* auf CuBe, da es ebenfalls als Federmaterial Verwendung findet und zudem eine höhere elektrische Leitfähigkeit als Federstahl besitzt. Die Wahl von PEEK als Grundmaterial liegt in der Verwendung dieses Werkstoffes für die Raumfahrt begründet, da es sich bei PEEK um ein Polymer mit vergleichsweise geringem Dampfdruck handelt und das Material somit UHV-tauglich ist.

Bei der Verwendung der Federadapter zeigte sich jedoch, dass die Federn in der gewählten Materialstärke bei einem Durchmesser von 0,35 mm zu schwach auf die Sensorelemente aufgedrückt wurden, sodass bei einigen gealterten Adaptern teilweise keine Kontaktierung mehr gewährleistet werden konnte. Diese Problematik konnte durch einen Wechsel der Federgeometrie gelöst werden, bei gleichbleibendem Querschnitt und unter weiterer Beibehaltung der grundlegenden Geometrie des PA₁. Jedoch führen die verstärkten Federn zu einer Beschädigung der Sensorelemente im Kontaktbereich, insbesondere bei empfindlicheren Prototypen aus der Inkjet-Fertigung. Darüber hinaus führt der notwendige Kraftaufwand zum Einführen der Elemente teilweise zu deren mechanischem Abbrechen aufgrund der unvermeidlichen Scherkräfte einer händischen Integration.

Basierend auf diesen Erfahrungen wurde daher vom Autor ein neues Kontaktierungskonzept entwickelt, das nicht mehr auf der Federkraft der Kontaktfedern auf das Sensorelement basiert, sondern in dem die Kontaktdrähte auf das Element durch die Verwendung von zwei Halbschalen aufgedrückt werden können (PA₂). Diese Realisierung ist in Abbildung 6.15 auf der rechten Seite dargestellt und wird im Folgenden erläutert.

Das Konzept basiert auf der Verwendung von CuBe-Kontaktdrähten in einer gebogenen Form des Durchmessers 0,35 mm, die auf zwei parallelen Achsen in einer Ebene angeordnet sind. Die Form der Kontaktdrähte ist neben der finalen Realisierung (PA₃) in Abbildung 6.16 zu erkennen. Die beiden parallelen Hauptachsen jeder Feder sind als Durchgangsbohrung im Grundkörper aus PEEK ausgeführt, um die Federn in der daraus entstehenden Ebene ohne zusätzliche mechanische Spannung einbauen zu können. Durch ein Aufpressen der Kontaktdrähte auf die Sensoranschlüsse kann der elektrische Kontakt hergestellt werden. Hierzu müssen die beiden PEEK-Halbschalen mithilfe von M1,6-Senkkopfschrauben mit in die Halbschalen eingelassenen Sechskantmuttern fixiert werden. Die geometrische Anordnung der Schrauben folgt einer Art Achsen-Symmetrie um die Sensormittelachse. So besitzt jede Halbschale aus PEEK eine L-Form, die folglich zu zwei unterschiedlichen Dicken entlang der Schraubenachsen führt. Die Fläche mit höherer Materialstärke ist zum Einlassen der Sechskant-Mutter vorgesehen, sodass die durch die Verschraubung hervorgerufene mechanische Spannung zu keiner signifikanten Beeinträchtigung der strukturellen Integrität führt. Bei der kontinuierlichen mechanischen Beanspruchung des PEEKs zur Klemmkontaktierung der Sensorelemente mit zusätzlicher Hitzeeinwirkung ist jedoch von einer leichten Verformung auszugehen.

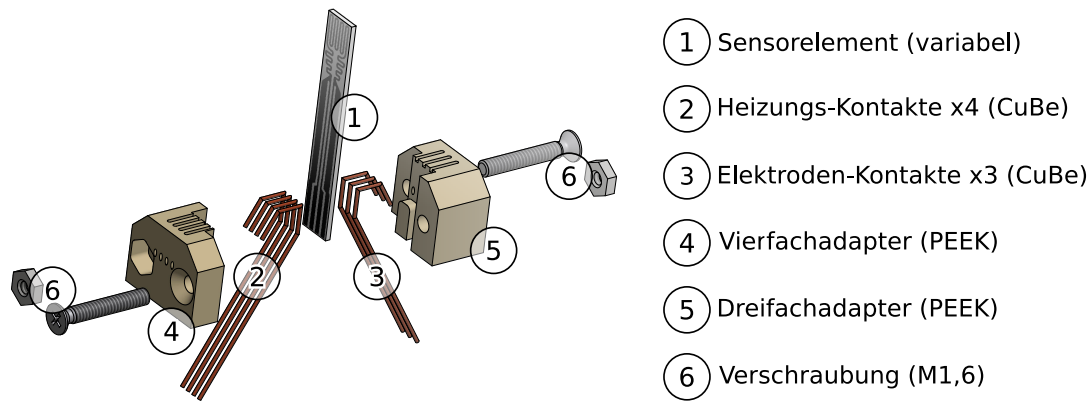


Abbildung 6.16.: CAD-Schema des flexiblen Sensoradapters (PA₃)

Die erste Klemmadapter-Konzeption (PA₂) besitzt abweichend zu Abbildung 6.16 noch einfachere PEEK-Halbschalengeometrien. So war eine Auflagefläche für den Sensoreinbau lediglich im Halbschalenteil mit vier Kontaktierungsbohrungen realisiert und im Gegenstück ausgeschnitten. Die finale technische Realisierung aus Abbildung 6.16 (PA₃) hingegen besitzt bei beiden Halbschalen den gleichen Ausschnitt, der zusammengesetzt die Sensorauflagefläche für den Einbau bildet und eine Spaltweite von 0,1 mm zuzüglich Toleranzen besitzt. Diese Geometrie ermöglicht jedoch, bedingt durch die Symmetrie, die Möglichkeit, diesen Sensoradapter in unterschiedlichen Konfigurationen der Kontaktierungsanzahl zusammenzubauen. Anhand von Abbildung 6.17 erkennt man die drei von dieser Geometrie ermöglichten Konfigurationen. Die Sensoren können mit sechs bis acht Klemmkontakten entsprechend der Kontaktabstände kontaktiert werden. Dies gilt für eine volle Kontakt drahtbestückung, bei partieller Nutzung der Kontakte sind weitere Kontaktanzahlen möglich. Durch die flexiblere Wahl der Kontaktierungspositionen und der Kontaktierungsanzahl werden auch weitere, in der Vergangenheit von der AG Gassensorik entwickelte, Sensorelemente einfacher kontaktierbar. Abbildung 6.17 zeigt überdies die finale Realisierung der CuBe-Kontakt drahte, die zusätzlich noch galvanisch vergoldet sind, um eine höhere chemische Beständigkeit auch in oxidierenden Umgebungen zu gewährleisten. Bei einem Betrieb in einem HV oder UHV mit nur kurzen Standzeiten unter Atmosphäre wäre die Vergoldung nicht zwingend notwendig, jedoch wird hierdurch die Kontaktierung insbesondere für Anwendungen unter Normaldruck verbessert. Der Hauptvorteil des neuentwickelten Adapters ist aber in dem vereinfachten Sensorwechsel mit verminderter Wahrscheinlichkeit einer Beschädigung zu sehen, da bei der Sensorentwicklung und einer zusätzlichen Optimierung von zahlreichen Sensorelementwechseln auszugehen ist.

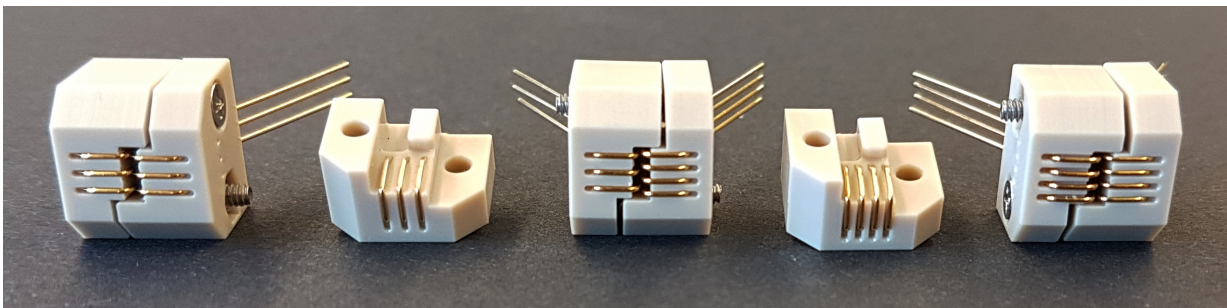


Abbildung 6.17.: Konfigurationsmöglichkeiten des flexiblen Sensoradapters (PA₃)

7. Entwicklung einer Sensor-Laborelektronik

Zur Optimierung der elektrochemischen O₂-FES im amperometrischen Funktionsprinzip ist neben einer Überarbeitung des eigentlichen Sensorelements auch die Schaffung einer geeigneten Betriebselektronik notwendig, da die Sensorelemente zur Funktion des Festkörperelektrolyts aufgeheizt werden müssen und simultan Sensorströme im μA -Bereich zu erfassen sind, die für AD-Wandler geeignet gewandelt und vorverstärkt werden müssen. Aufgrund der Limitierungen der bestehenden Sensorelektroniken vom Typ VacuTronic ist eine neue flexiblere Elektronik für Laboruntersuchungen erforderlich, deren Schaffung zusammen mit der notwendigen Betriebssoftware im Folgenden diskutiert wird.

7.1. Grundprinzip der neuen Sensor-Laborelektronik

Für die Realisierung einer Sensor-Betriebselektronik sind mehrere Funktionsprinzipien denkbar. So basiert die VacuTronic auf der Verwendung von 24-Bit-AD-Wandlern zur Erfassung der elektrischen Sensorkenngrößen [34]. Für die Erfassung des Sensorstroms wird hierbei eine Transimpedanzschaltung genutzt, die zur Wandlung des Sensorstroms in eine zu diesem proportionale Spannung dient, die vom AD-Wandler erfasst werden kann [202]. Dieses Vorgehen steht in Analogie zu den bisherigen Sensorelektroniken, die ebenfalls auf einer Transimpedanzschaltung basieren [203]. Aufgrund der in erster Näherung linearen Ursprungskennlinie von amperometrischen O₂-FES (vgl. Abschnitt 3.2.4) ist bei einem geplanten Druck-Einsatzbereich über mehrere Größenordnungen im Vakuum die Verwendung mehrerer Messbereiche notwendig, um in den verschiedenen Druckbereichen eine geeignete Vorverstärkung zu realisieren. So kann die relative Messunsicherheit über mehrere Größenordnungen außerhalb der Limitierungen der Diskretisierung gehalten werden, da der zwangsläufig durch die Digitalisierung auftretende Absolutfehler gering gehalten werden kann.

Die Heizung wird bei der VacuTronic über die Ansteuerung eines 15 V PWM-Signals im kHz-Bereich realisiert, sodass sich eine Wechselspannung wechselnder Polarität von 50 Hz ergibt. Die Ausgabekenngrößen dieser Elektronik zur Sensorheizung ergeben keine konstanten Verhältnisse, die den Gesetzen der Elektrodynamik folgen, daher sind diese als leicht fehlerbehaftet anzusehen. Die eigentliche Regelaufgabe wird durch einen PID-Analogregler übernommen. Auch die Referenzregelung wird durch eigene PID-Regler in der Elektronik realisiert. Während der Sollheizwiderstand digital vorgegeben werden kann, ist die Referenzregelung hardwareseitig durch analoge Bauteile auf 300 mV festgelegt [34].

Zur Schaffung einer flexibleren Sensorelektronik sind alle Sensorbetriebsparameter als variabel zu definieren, sodass die Laborelektronik je nach Anforderungen der aktuellen und auch zukünftigen Sensorentwicklung parametrisiert werden kann. Hierzu können Digitalregler Verwendung finden, sodass beide Regelgrößen frei realisiert werden können. Dieses Vorgehen findet mittlerweile auch bei den Elektroniken für ballistische Flugexperimente des IRS Anwendung. Bei der Verwendung von Digitalreglern ist ein geeignetes Echtzeitsystem zu wählen, das genügend Rechenleistung besitzt, um diese Operationen auszuführen. Zu den Anforderungen an die Rechenleistung kommen jedoch

noch weitere hinzu. So wäre es interessant, auch einen Sensorbetrieb mit optionaler Wechselspannung für die Heizung sowie die Sensorelektroden zu ermöglichen, wodurch die Leistungsanforderungen an ein komplett digitales System auf Basis von Mikroprozessoren als hoch einzustufen sind. Eine Möglichkeit, die notwendige Rechenleistung bereitzustellen, liegt in der Verwendung eines FPGA (*engl. Field Programmable Gate Arrays*) [204,205].

Bei FPGAs handelt es sich um konfigurierbare Schaltkreise, die sich aus einer zweidimensionalen Gitter-Anordnung von Logikzellen (Gates) zusammensetzen. Diese Logikelemente können im Feld neu verknüpft werden, um so Funktionen und Berechnungen auf dem Chip zu programmieren. So ist die Funktion von FPGAs grundsätzlich veränderlich, während bei klassischen integrierten Schaltkreisen in Mikrochips die physikalische Funktion zwischen Eingang und Ausgang fest vorgegeben ist und konstant bleibt. Zur Erstellung der Logikelementverknüpfungen gibt es Compiler, die eine menschenlesbare Programmiersprache, typischerweise HDL (*engl. Hardware Description Language*), in die notwendigen Verknüpfungen umsetzen. Hierbei sind im Allgemeinen nicht alle Logikelemente nutzbar und die Verknüpfung der Logikelemente zur gewünschten Funktion erfordert als Optimierungsproblem einen hohen Rechenaufwand. Während ein klassischer Prozessor nur eine Operation durchführt, ist es aufgrund zahlreicher Ein- und Ausgänge und der freien Konfigurierbarkeit der Logik beim FPGA möglich, mehrere Operationen parallel und simultan durchzuführen. Dadurch können mit einem FPGA spezifische, wiederkehrende Berechnungen, auf Kosten der Flexibilität, schneller als mit einem Prozessor parallel durchgeführt werden [204–206].

Neben der eigentlichen Digitalisierung und Datenvorverarbeitung ist die Wahl der analogen Elektronikbestandteile von Bedeutung. So wurde für die neue Laborelektronik eine Wandlung aller Sensorsignale mithilfe von Operationsverstärkern [53, 207] auf Analogsignale des Bereichs 0 V – 10 V gewählt. Aufgrund der Verwendung von Operationsverstärkern mit Ansprechzeiten im Bereich weniger Mikrosekunden und deren in guter Näherung linearer Verstärkung kann die resultierende Elektronik sowohl für Gleichspannungen als auch für Wechselspannungen im kHz-Bereich verwendet werden. Grundlegend müssen jedoch immer analoge Signale digitalisiert werden und unterliegen daher einer Diskretisierung. Dies betrifft sowohl die Eingangsgrößen als auch die Ausgänge. Als Auflösung zur Digitalisierung wurden mindestens 16 Bit gewählt, da diese ein Standard in der Elektronik sind. Hierbei werden höhere Auflösungen oft durch verschlechterte Ansprechzeiten erzielt, was jedoch auch mit einer 16-Bit-Realisierung durch zeitliche Mittelwertbildung geleistet werden kann. Die Auflösung ist insbesondere beim Sensorstrom limitierend. Analog zur Realisierung der VacuTronic müssen mehrere Messbereiche definiert werden, in denen die Sensorsignale auf Spannungspegel 0 V – 10 V transformiert und anschließend digitalisiert werden. Die für die Laborelektronik gewählten Messbereiche sind Tabelle 7.1 unter Angabe des jeweiligen Endwerts (bei 10 V) zu entnehmen.

Messbereich	0	1	2	3
Endwert	10 nA	1 μ A	100 μ A	10 mA

Tabelle 7.1.: Messbereiche der Laborelektronik für den Sensorstrom I_S

7.1.1. Elektronik-Modularität durch Trennung von digitaler Signalverarbeitung und analoger Signalwandlung

Wird die analoge Signalwandlung von der Digitalisierung und der anschließenden Signalverarbeitung getrennt, so kann ein modulares Elektroniksystem gebildet werden. Hierbei wird zusätzlich

noch die Trennung der Elektronik in ein Heizungs- und Elektrodenmodul vollzogen. Die Realisierung der analogen Schaltungen wurde hierbei von HARTLING, basierend auf Spezifikationen des Autors, durchgeführt. Sind beide Anforderungsbereiche in zwei diskreten Hardwaremodulen realisiert, ist man beispielsweise in der Lage, andersartige Sensorelemente ebenfalls an diesem Grundaufbau zu betreiben. So ist ein Betrieb von potentiometrischen Sensorelementen durch einen Tausch des Elektrodenmoduls möglich, während das Heizmodul beibehalten wird. Aber auch für die Heizungen können sich signifikant unterschiedliche Anforderungen während einer Sensorentwicklung ergeben. Werden Sensorelemente in einer abweichenden Fertigungsmethode erstellt oder die Geometrie der Heizerwendel abgewandelt, können sich andere Kaltwiderstände ergeben, die andere Spannungsbereiche erfordern. Prinzipiell wäre es möglich, ein Weitbereichsmodul für die Sensorheizung zu realisieren, jedoch sind einem solchen Modul durch die notwendige Digitalisierung Grenzen gesetzt, wenn die Verwendung von verschiedenen Messbereichen vermieden werden soll. Der resultierende Aufbau des Messsystems ist Abbildung 7.1 zu entnehmen. Ein Messrechner ist die zentrale Steuereinheit des Messsystems, der für die Anbindung und Steuerung der Hardwarekomponenten wie den MFCs, den Manometern, dem Impedanzspektrometer, dem Massenspektrometer sowie der modularen Laborelektronik auf Basis eines FPGAs verantwortlich ist. Darüber hinaus werden die Laborklimadaten von einem zentralen Anzeigerechner erfasst, an den der Betriebszustand der Messung übermittelt wird. Dieser PC kann somit als zentrale Anzeigeeinheit genutzt werden, da sowohl die Messaufbauten V_{100} und V_{160} den Betriebszustand an dieses Gerät übertragen.

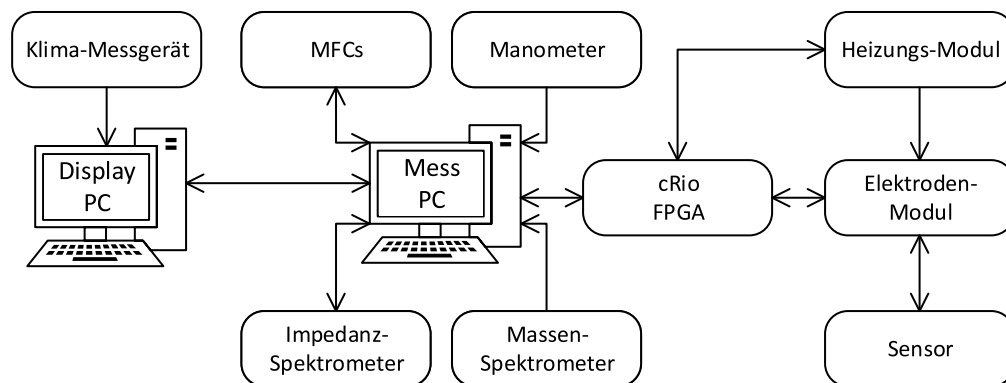


Abbildung 7.1.: Schema der Signalwege des Messaufbaus mit modularer Labor-Elektronik

Aus eigenen Erfahrungen ist für Sensorelemente im Inkjetverfahren ein Kaltwiderstandsbereich $R_0 \approx 100 \Omega$ zu erwarten, während sich die Siebdruckelemente typischerweise bei $R_0 \approx 10 \Omega$ befinden (vgl. Abbildung 5.8). Daher wurde das modulare Hardwaredesign gewählt, das insbesondere in der Basiskonfiguration zwei unterschiedliche Heizungselektroniken umfasst. Für die Siebdruck-Sensoren sind, ausgehend von empirischen Erfahrungswerten für die typischen Betriebstemperaturen, maximale Heizspannungen von 20 V ausreichend zur Temperaturregelung. Daher wurde ein Heizmodul aufgebaut, das 20 V als maximale Ausgabespannung bei maximal 1 A Ausgabestrom bereitstellt und im Folgenden als H_{20} bezeichnet wird. Für Sensor-Prototypen mittels Fertigung über Inkjet-Technik hingegen bietet es sich an, auch höhere Spannungen bereitzustellen, da deutlich höhere Kaltwiderstände aufgrund geringerer Schichtdicke bei gleicher Geometrie zu erwarten sind. Für diese Elemente wurde ein Heizmodul mit einer maximalen Ausgabespannung von 50 V bei einem maximalen Strom von 0,3 A gewählt, das als H_{50} bezeichnet wird. Für beide Heizungselektroniken ist zur Erwärmung der Sensorelemente die abgegebene elektrische Leistung relevant, daher wird für höhere Kaltwiderstände eine höhere Spannung aufgrund des widerstandsbedingten geringeren Stromflusses benötigt, um die gleiche Leistung bereitzustellen. Generell ist davon

auszugehen, dass bei gleicher geometrischer Morphologie von Sensorelementen unterschiedlicher Herstellungsverfahren und Schichtdicken grundlegend ähnliche Leistungsaufnahmen zu erwarten sind, auch wenn sich schichtdickenbedingt leichte Unterschiede bei der Gesamtwärmeleitung und der Gesamtwärmekapazität ergeben. Es handelt sich jedoch bei allen zu untersuchenden Schichten um Dünnschichten.

7.1.2. Wahl der Hardwarekomponenten zur Signalverarbeitung

Um den messtechnischen Anforderungen Rechnung zu tragen, wurde ein cRIO-System (*compactRIO*) von *National Instruments* gewählt, da so eine unmittelbare Anbindung an die LabView-Softwareumgebung ermöglicht wird. Darüber hinaus bietet ein cRIO-System die Möglichkeit, neben dem FPGA-Chip auch ein klassisches Echtzeitsystem zu verwenden, die beide in der LabView-Programmiersprache programmiert werden können. Jedoch kann hierbei jeweils nicht der gesamte Funktionsumfang genutzt werden, im Gegenzug stehen spezielle Zusatzbibliotheken zur Verfügung. Die Anbindung von Analog- und Digitalschnittstellen zur Kommunikation erfolgt durch spezielle Steckmodule, die über mehrere Kanäle für Ein- und Ausgänge verfügen und einen Signalanschluss über Sub-D-Stecker oder Schraubleisten erlauben. Hierbei ist es zweckmäßig, alle Daten zusammenzuführen, also sowohl die Sensorheizung als auch die Funktionselektroden, da somit die Daten eindeutigen Zeitintervallen innerhalb der FPGA-Zeitauflösung zugeordnet und mit Echtzeitstempeln versehen werden können.

Bei dem für die Laborelektronik ausgewählten cRIO-Modul handelt es sich um ein *cRIO-9076* mit einem FPGA des Typs *Spartan-6 LX 45* von *Xilinx* [208]. Für die Realisierung der Analogeingänge wird ein Erweiterungsmodul des Typs *NI 9205* mit 32 Analogeingängen für 10 V-Signale verwendet. Angesichts der Erfordernis der Erfassung von vier Analogsignalen für den Sensorbetrieb (Sensorstrom I_S , Referenzspannung U_R , Heizstrom I_H und Heizspannung U_{4L}) können mit diesem Hardwaremodul maximal acht Sensoren simultan betrieben werden. Als analoge Ausgabesignale werden die Vorgabe der Heizspannung U_H sowie die Vorgabe der Anodenspannung U_A benötigt. Hierfür dient das Erweiterungsmodul *NI 9264* mit 16 analogen Ausgangskanälen. Zusätzlich zu den analogen Signalen werden digitale Steuersignale zur Einstellung der vier Messbereiche benötigt, wobei ein Messbereich als Standardeinstellung realisiert wird. Somit werden bei einer direkten Zuordnung drei digitale Steuersignale je Sensor benötigt. Zur Realisierung wird ein Modul des Typs *NI 9403* mit 32 digitalen Kanälen verwendet, wodurch bei acht Sensoren acht Kanäle unbelegt bleiben.

Neben der Wahl der elektronischen Komponenten ist eine geeignete elektrische Durchführung für die Sensoren zu wählen. Hierfür bieten sich erprobte, kommerziell erhältliche Vakuumkomponenten an. Durch die Verwendung von Sub-D9-Steckern können die notwendigen sieben elektrischen Kontakte realisiert werden. Für die Sensorcharakterisierungen wurde ein CF100-Flansch mit 6 Durchführungen angeschafft und darauf basierend ein Messaufbau erstellt. Somit sind für die Vakuumkammer nur sechs der acht möglichen Sensoren simultan nutzbar, während der atmosphärische Teststand von SCHERER die volle Sensoranzahl unterstützt.

7.2. Programmierung des FPGA-Chips

Hinsichtlich der Programmierung des FPGA-Chips ergeben sich im Vergleich zu klassischer Programmierung deutlich erhöhte Anforderungen an das Programm. So muss der Programmcode ähnlich wie bei einem Echtzeitsystem auf Basis eines klassischen Prozessors in einem definierten

Zeitbereich ausgeführt werden können. Im Unterschied zu einem klassischen Prozessor ist das Zeitintervall jedoch nicht wählbar, sondern immer ein einzelner Taktzyklus. Dafür ist der Taktzyklus im Vergleich zu typischen Prozessoren beim eingesetzten cRIO-9076 mit 40 MHz vergleichsweise gering.

7.2.1. Übersicht über die FPGA-Software

Da der Programmcode bei einem FPGA-System in Hardware kompiliert wird, muss der Code auf die verfügbaren Logikzellen des eingesetzten FPGAs passen und die resultierenden, physikalischen Signalpfade müssen so kurz sein, dass die Taktfrequenz eingehalten werden kann. Auf die genaue resultierende Morphologie hat man keinen direkten Einfluss. Diese wird durch Optimierungsverfahren des Compilers bestimmt und nimmt einen Großteil des Zeitaufwands zur Kompilierung in Anspruch. So betragen typische Kompilierzeiten ca. 1 h für den FPGA.

Um die durch den FPGA zur Verfügung stehenden Ressourcen möglichst optimal ausnutzen zu können, war es notwendig mehrere semantisch identische Softwareversionen zu kompilieren, da die Programmcodes teilweise nicht kompilierbar waren, weil diese entweder zu viele Logikzellen in Anspruch nahmen oder die resultierenden Signalpfade eine zu lange Dauer besaßen. Die endgültige technische Realisierung ist hinsichtlich des Ressourcenbedarfs Tabelle 7.2 zu entnehmen. Es ist zu erkennen, dass die Ressourcen *Slices* und *Slice LUTs* die limitierenden Faktoren darstellen. Zur exakten und umfangreichen Beschreibung sei auf die Literatur verwiesen [204, 205, 209, 210]. Angesichts des Verbrauchs von 99,6 % der Slices ist davon auszugehen, dass die bestehende Software in einer realistischen Abschätzung nicht mehr um zusätzliche Funktionen erweitert werden kann.

Ressource	Verwendung	Verfügbar	Anteil
Slices	6793	6822	99,6 %
Slice Registers	21468	54576	39,3 %
Slice LUTs	23950	27288	87,8 %
Block RAMs	89	116	76,7 %
DSP48s	9	58	15,5 %

Tabelle 7.2.: Ergebnis der FPGA-Kompilierung: Ressourcenverwendung (Version 63c)

Zieht man zusätzlich noch das resultierende Timing der Signalpfade aus Tabelle 7.3 zu Rate, wird deutlich, dass die Taktanforderung der *40 MHz Onboard Clock* ebenfalls nur knapp erfüllt werden kann.

Timing-Ressource	Takt-Anforderung [MHz]	Potentieller Takt [MHz]
BusClk (Nichtdiagramm-Komponenten)	33,00	63,40
40 MHz Onboard Clock	40,00	40,65
80MHz (Nichtdiagramm-Komponenten)	80,00	96,10

Tabelle 7.3.: Ergebnis der FPGA-Kompilierung: Timing (Version 63c)

Der zu diesen Angaben gehörende Programmcode ist Abbildung 7.2 zu entnehmen. Hierbei ist die grundlegend parallele Struktur zu erkennen, die tatsächlich parallel auf dem FPGA ausgeführt wird. Aufgrund der Taktlimitierungen werden hierbei mehr parallele Programmzweige verwendet, als für die eigentliche Programmlogik unmittelbar notwendig sind. Dabei werden Daten zwischen

den parallelen Programmabläufen durch Registerzugriffe ausgetauscht. Abbildung 7.2 zeigt jedoch nicht den kompletten Code des FPGAs, sondern nur das Hauptprogramm in einer Ebene. Case-Strukturen besitzen weitere Ebenen, die nicht dargestellt werden können, daher wird der LabView-Code in dieser Arbeit in UML-Diagramme übersetzt, obwohl es sich bei beiden Darstellungsformen prinzipiell um Ablaufdiagramme handelt. Die detaillierte Diskussion der Realisierung der Sensorfunktionen findet sich in den folgenden Detail-Abschnitten.

Grundsätzlich sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass aufgrund der Limitierungen des FPGA-Systems die erforderliche Gesamtfunktionalität zwischen Mess-PC und FPGA aufgeteilt werden muss. So unterstützt das FPGA-System keine native Zahlendarstellung als Fließkommazahl, wie diese bei der Verarbeitung von Messdaten typischerweise verwendet wird. Aufgrund der linearen Abhängigkeit des Sensorstrom I_S von p_{O_2} und des Zieldruckbereichs, der sich über mehrere Größenordnungen erstreckt, sind auch beim Sensorstrom Messwerte im Bereich mehrerer Größenordnungen zu erwarten. Zwar lassen sich auf einem FPGA-System Kommazahlen darstellen, für eine effiziente Ressourcennutzung jedoch nur in Form von Festkommazahlen. Daher nimmt die relative Genauigkeit für kleinere Werte erheblich ab [206]. Dies kann man durch die Verwendung einer höheren Bitzahl für die Zahlenkodierung abmildern, jedoch steigt dadurch der Ressourcenverbrauch der Logikzellen proportional an. Die zu erwartenden Sensorströme teilen sich darüber hinaus in verschiedene Messbereiche auf. Daher müssen die Rohsignale mit unterschiedlichen Umrechnungsfaktoren skaliert werden. Somit bietet es sich an, diese Umrechnung erst im PC-System mithilfe von Fließkommazahlen durchzuführen. Der Sensorstrom wird als Rohwert in Festkomma-Darstellung (0 V – 10 V) innerhalb der Programmlogik des FPGAs mit 20 Bit bzw. 26 Bit prozessiert. Hierdurch werden neben der Genauigkeitsproblematik zusätzliche Multiplikationen vermieden, die überdies noch eine Umwandlung der Darstellung in eine höhere Bitzahl notwendig machen würden.

Angesichts der limitierten Ressourcen wird die Umrechnung in die tatsächliche physikalische Einheit der Messung auch für die anderen Größen nicht im FPGA durchgeführt, sodass alle Berechnungen in diesem direkt auf den zu den realen Größen proportionalen Spannungssignalen (0 V – 10 V) erfolgen. Die Umrechnung erfolgt anhand der in Tabelle 7.4 dargestellten Faktoren. Für die Heizung ergeben sich für die gemessene Heizspannung U_{4L} und den Heizstrom I_H Umrechnungsfaktoren, die um den Faktor 1000 geringer sind als durch die Hardware vorgegeben, da diese beiden Werte als Summe von 1000 Messpunkten an die PC-Software übertragen werden und somit effektiv eine Mittelwertbildung im PC-Programm erfolgt.

Elektronik	Messgröße	Faktor	Einheit
H_{50}	U_H	5	V
	U_{4L}	$5 \cdot 10^{-3}$	V
	I_H	$3 \cdot 10^{-5}$	A
	R_H	166,666	Ω
H_{20}	U_H	2	V
	U_{4L}	$3 \cdot 10^{-3}$	V
	I_H	$1 \cdot 10^{-4}$	A
	R_H	30	Ω
E_{O_2}	U_A	0,2	V
	U_R	0,2	V
	I_S	variabel	μA

Tabelle 7.4.: Umrechnungsfaktoren (DC-Betrieb) für die Rohdaten des FPGA-Systems

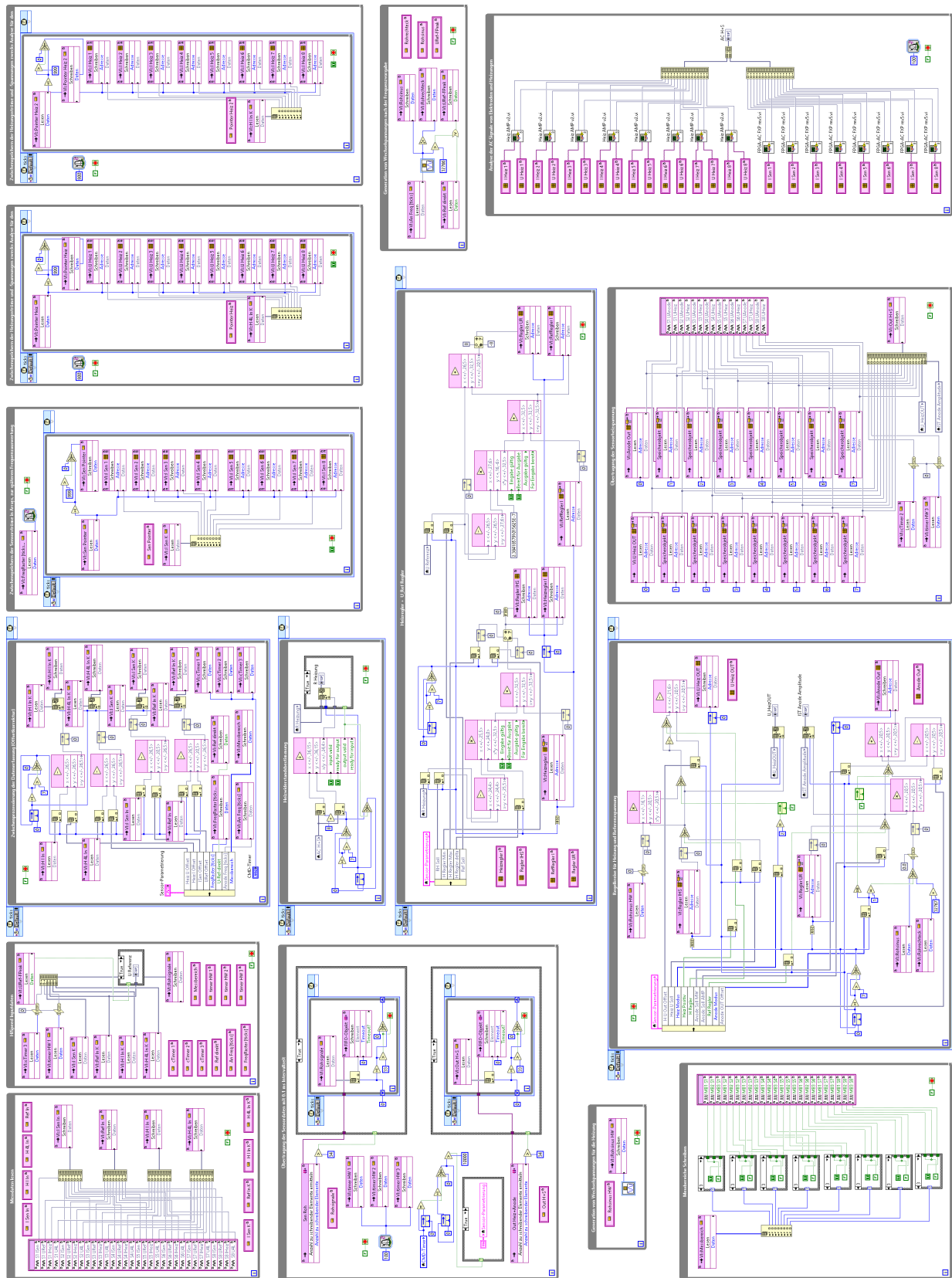


Abbildung 7.2.: LabView-FPGA-Programm der neuentwickelten Sensorelektronik

Zur korrekten Messung der physikalischen Größen ist jedoch davon auszugehen, dass sowohl die verwendeten Operationsverstärker als auch die Digitalisierung nicht ideal und fehlerbehaftet sind. Daher bietet es sich an, Korrekturfunktionen für sämtliche Größen in die Software zu implementieren, die in einer einfachen Realisierung als lineare Regression ausgeführt sein können. Somit kann ein Absolutfehler durch einen Offset ausgeglichen werden, während Relativfehler durch die Steigung kompensiert werden können. Im Detail werden das Vorgehen und die daraus resultierenden Ergebnisse in Abschnitt 7.4 thematisiert. Für das grundlegende Softwaredesign auf dem FPGA ist jedoch relevant, wie die Aufteilung der mathematischen Operationen auf PC und FPGA erfolgt. Es bietet sich an, die Relativkorrektur ebenso wie die Umrechnung auf die physikalische Einheit erst auf dem PC auszuführen, da somit in einer Zwischenrechnung vorab ein korrigierter Umrechnungsfaktor bestimmt werden kann, der im Folgenden angewendet wird, wodurch der Berechnungsaufwand auf dem PC minimiert werden kann.

Für die Offsetkorrektur hingegen ergibt sich zwangsläufig, dass diese auf dem FPGA angewendet werden muss. Dies ist insbesondere in der Tatsache begründet, dass auf dem FPGA die digitale Regelung des Heizungswiderstands durchgeführt werden soll. Hierzu wird jedoch neben dem Sollwert des Widerstands der aktuelle Istwert des Widerstands R_{4L} benötigt, der über eine Division von gemessener Heizspannung U_{4L} durch den gemessenen Heizstrom I_H im ersten Schritt berechnet werden muss. Hierfür muss die Offsetkorrektur bereits durchgeführt sein, da es ansonsten zu nicht mehr kompensierbaren Abweichungen käme. Relativkorrekturen hingegen können auch hier aufgrund der Assoziativität [66] nach der Division und somit auch erst auf dem PC gebildet werden.

7.2.2. Entwicklung eines Reglers für die Sensorheizung

Um die Sensorheizung samt Digitalregler zu realisieren, ist zunächst der grundlegende Betriebsmodus festzulegen. Die einfachste Möglichkeit Sensorelemente zu beheizen liegt in der Verwendung von Gleichstrom. Legt man eine Spannung U_H als Sollwert an die Sensorheizung an, so beobachtet man einen gemessenen Stromfluss I_H , der folglich einen ohmschen Widerstand R_H ergibt. Die eigentliche Regelgröße R_{4L} erhält man jedoch aus der Messung des Widerstands in Vierleiterkonfiguration (vgl. Abschnitt 3.5) und somit auf Basis der zusätzlichen Messleitung für die Heizerwendelspannung U_{4L} . Für die Regelung auf einen Sollwiderstand $R_{4L(S)}$ wird die angelegte Heizspannung U_H als Steuergröße verwendet.

Der grundlegende Ablauf der Heizungsregelung ist als UML-Sequenzdiagramm in Abbildung 7.3 dargestellt. Die Parametrisierung der Heizungsregelung erfolgt über das zusätzlich entwickelte PC-Programm, wobei in einem ersten Schritt die Offsets übertragen werden. Zusammen mit den über die Input-Schleife erfassten Rohdaten werden so die korrigierten Messdaten ermittelt, die die Regelgröße $y(t)$ für die Regelung darstellen. Zusätzlich wird durch das PC-Programm die aktuelle Führungsgröße $w(t)$ vorgegeben, die typischerweise über längere Zeiträume konstant gehalten wird, um eine konstante Betriebstemperatur der Sensorelemente zu gewährleisten. Die Regelung erfolgt für die Sensorheizung mittels eines PID-Reglers, der durch empirische Tests auf die Verwendung des I-Teils reduziert werden konnte ($\kappa_P = 0$, $\kappa_I \neq 0$, $\kappa_D = 0$ vgl. Abschnitt 2.3). Mithilfe der ebenfalls vom PC-Programm übermittelten Regelparameter werden die Stellgrößen ermittelt und sowohl an die Stellglieder, als auch an das PC-Programm zur Datenerfassung übermittelt. Bei den Regelparametern finden Bereichslimits und der Faktor für den I-Teil der Regelung Anwendung und können zur Laufzeit variiert werden.

Bei allen auf dem FPGA-System prozessierten Werten handelt es sich grundsätzlich um Darstellungen im digitalisierten Messbereich der Schnittstellenkarten von 0 V bis 10 V. Dementspre-

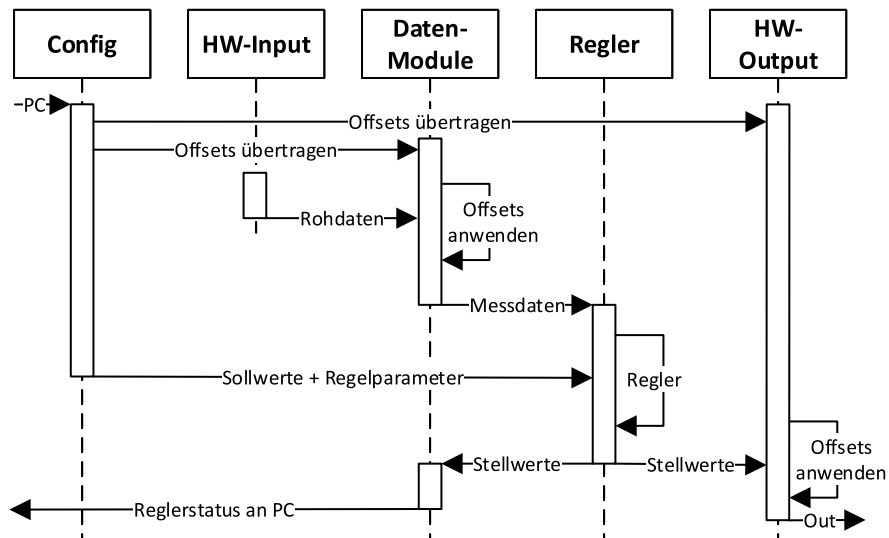


Abbildung 7.3.: UML-Sequenzdiagramm zum Datenfluss auf dem FPGA

chend erfolgt die Regelung des Heißwiderstands in einer transformierten Darstellung, indem für die Regelgröße R_{4L} beide Rohsignale I_H und U_{4L} ohne vorherige Umrechnung auf die eigentliche physikalische Größe direkt dividiert werden. Dieses Vorgehen liegt in der Minimierung des Ressourcenverbrauchs begründet, da so unnötige Operationen auf dem FPGA vermieden werden, während erst das PC-Programm die Umwandlung aller Werte entsprechend der Umrechnungsfaktoren aus Tabelle 7.4 vornimmt. Hierbei erfolgt auch noch ein weiterer Abgleich der Messgrößen über einen Kalibrierfaktor, der in Abschnitt 7.4 näher thematisiert wird. Neben der Regelung der Sensorheizung ist auch die Referenzregelung der Sensorelektroden möglich. Hierzu wird, abweichend von der Heizungsregelung, ein PI-Regler verwendet, jedoch bleiben der grundlegende Ablauf und die Sequenz aus Abbildung 7.3 gültig.

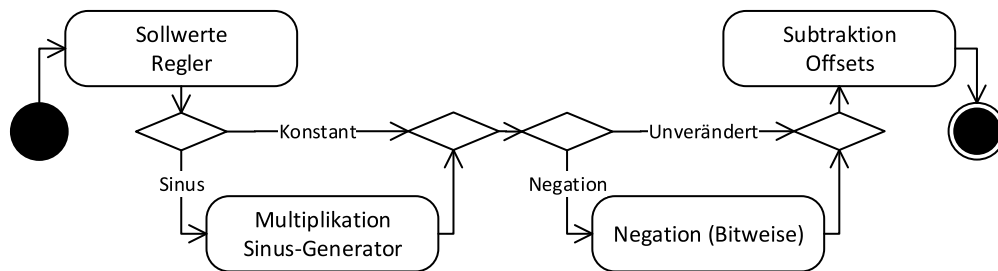


Abbildung 7.4.: Generation des Ausgabewerts für die Heizspannung U_H als UML-Diagramm

Die Ausgabe der Stellgrößen erfolgt nicht unmittelbar auf die Regelung, es wird auch bei dieser ein möglicher Offsetfehler berücksichtigt und überdies noch die Ausgabe als Wechselspannung unterstützt. Abbildung 7.4 verdeutlicht diesen Sachverhalt für die Ausgabe der Heizspannung U_H . Zusätzlich zum Offsetfehler wird noch eine Negation realisiert. Somit können einzelne Sensorelemente mit einer um π phasenverschobenen Heizspannung im Wechselspannungsbetrieb verwendet werden. Diese Negation kann auch im Gleichspannungsfall verwendet werden, jedoch ist die Negation hier nur für eine Regelung notwendig, da bei konstanten Heizspannungen auch negative Werte parametrisiert werden können, die Regelung jedoch immer im positiven Bereich erfolgt, da der Widerstand grundsätzlich positiv ist und diesem keine negativen Sollwerte übergeben werden können.

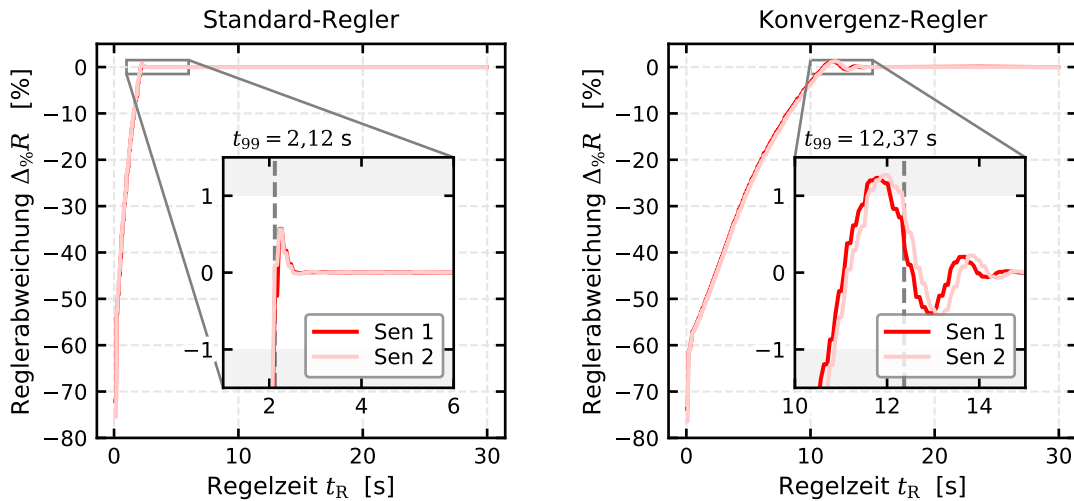


Abbildung 7.5.: Relative Regelabweichung $\Delta\%R$ beim Sensoraufheizen von Standard-Regler und Konvergenz-Regler

Die Wirkung der Heizungs-Regelung mit dem empirisch ermittelten Verstärkungsfaktor κ_I lässt sich anhand von Abbildung 7.5 für einen Temperaturfaktor $TF = 2,9$ bei einem Siebdruck-Sensorelement mit dem Heizmodul H_{20} nachvollziehen. Die linke Teilabbildung stellt hierbei die Standardregelung über den I-Regler mit konstanten Grenzwerten und konstanter Verstärkung κ_I dar. In der gewählten Parametrierung wird eine t_{99} -Zeit von 2,12s erzielt, das Überschwingen des Reglers beträgt unter 1%. Diese Regelgüte wurde über manuelle empirische Testreihen realisiert, innerhalb derer die P- und D-Teile zur Regelung verworfen werden konnten. Hinsichtlich der Regelung des Sollwiderstands $R_{4L(S)}$ erscheint die hier gezeigte Lösung als gut geeignet, jedoch ist zu beachten, dass beim Aufheizen kurzzeitig eine besonders hohe Leistungsaufnahme vorliegt, die zudem als räumlich inhomogen zu erwarten ist. Abbildung 7.6 zeigt in der linken Teildarstellung eine maximale Leistungsaufnahme von ca. 15 W während des Aufheizens, wobei über annähernd den gesamten Zeitraum der t_{99} -Zeit die Leistungsaufnahme über 10 W liegt. Durch eine solch rasche Erwärmung und die damit verbundenen Temperaturgradienten sowie resultierende Materialspannungen kann eine Beschädigung der Funktionsschichten nicht ausgeschlossen werden.

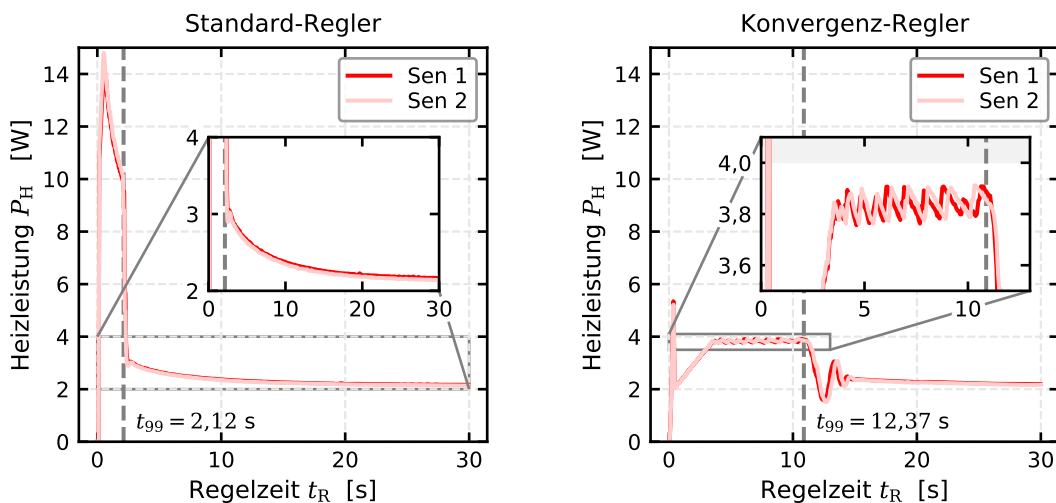


Abbildung 7.6.: Zeitlicher Verlauf der Heizleistung P_H beim Sensoraufheizen von Standard-Regler und Konvergenz-Regler ($P_{Lim} = 4\text{ W}$)

Zur Gewährleistung einer schonenden Aufheizung wäre es denkbar, den Verstärkungsfaktor κ_1 während des initialen Aufheizens deutlich zu verringern. Beispielsweise könnte ein derart geringer Anstieg gewählt werden, dass ein PT_1 -Verhalten entsteht. Die hierzu notwendige Zeit wäre jedoch besonders stark von dem aufzuheizenden Sensorelement und dessen Kaltwiderstand sowie der gewünschten Zieltemperatur abhängig. Eine bessere Lösungsmöglichkeit liegt in der Beschränkung der oberen Spannungsgrenze des Reglers für die Heizspannung U_H , dieses Vorgehen findet sich in den rechten Teildarstellungen der Abbildungen 7.5 und 7.6. Es wird mit einer dynamischen Anpassung der oberen Spannungsgrenze gearbeitet, sodass die Leistungsaufnahme auf unter 4 W begrenzt bleibt. Durch dieses Vorgehen erhöht sich zwangsläufig die t_{99} -Zeit, in diesem Fall auf 12,37 s bei einem Überschwingen von etwas über 1 % des Sollwerts. Die Dauer des Aufheizens ist von der gewählten Leistungslimitierung abhängig. Diese kann frei wählbar eingestellt werden. Es ist zu erkennen, dass sich bei der Initialisierung kurzzeitig eine höhere Leistungsaufnahme ergibt, die im Folgenden korrekt begrenzt werden kann. Eine zusätzliche Kompensation wäre möglich, würde jedoch den Ressourcenbedarf des FPGAs erhöhen und wurde aufgrund der schwachen Ausprägung nicht realisiert.

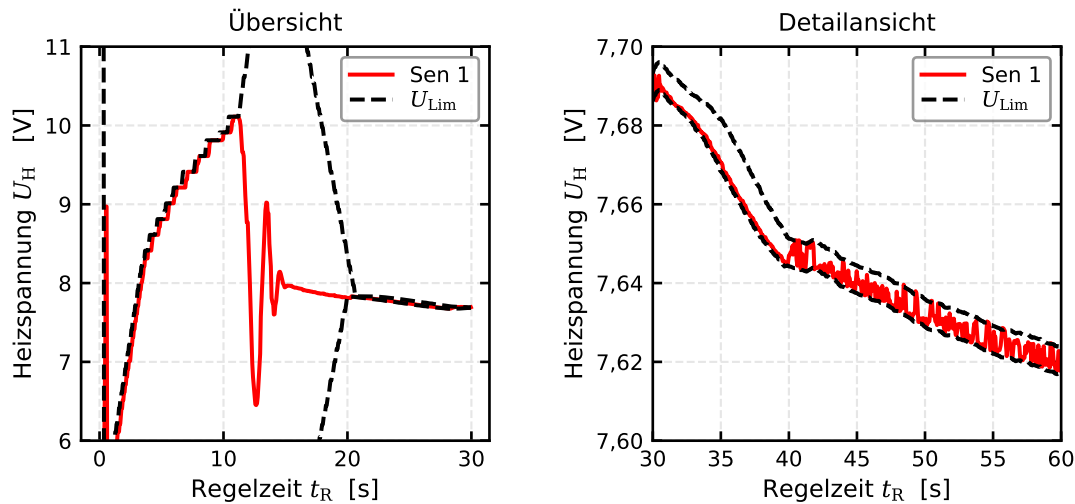


Abbildung 7.7.: Limitierung der Heizspannung U_H durch den Konvergenz-Regler

Abbildung 7.7 zeigt die zu den rechten Teildarstellungen in den Abbildungen 7.5 und 7.6 gehörenden Heizspannungen. Aufgrund der thermischen Trägheit dieses Systems wird zur Gewährleistung einer Begrenzung auf eine Leistungsaufnahme das Spannungslimit U_{Lim} bei Überschreitung einer Leistungsaufnahme von 95 % des erlaubten Maximalwerts konstant gehalten, während es bei einer Überschreitung des Limits um einen über die Benutzeroberfläche des PC-Messprogramms wählbaren Wert abgesenkt wird. Unterschreitet die Leistungsaufnahme die 95 %-Schwelle, so wird das obere Spannungslimit um einen weiteren frei wählbaren Wert angehoben. Sowohl die Anhebung des Limits, als auch die Absenkung erfolgen hierbei in einem Intervall von 100 ms auf dem PC-System. Somit handelt es sich bei der hier gewählten Lösung um eine zusätzliche, überlagerte Zweipunktregelung zur Leistungsbegrenzung.

Neben der Limitierung der oberen Spannungsgrenze für die Heizspannung ist auch die untere Grenze anpassbar. Beiden Grenzwerten lässt sich auch eine zusätzliche manuelle Limitierung überlagern, die somit absolute Bereichsgrenzen darstellt. Generell wird für die Regelung ein unterer Schwellenwert von mindestens 1 % des Endbereichs vorgegeben, damit eine funktionierende Widerstandsmessung jederzeit gewährleistet werden kann, währenddessen es nicht zu einer signifikanten Sensorerwärmung kommt. Aufgrund der Diskretisierung durch die Digitalisierung bietet es sich

an, höhere Limits für die untere Spannungsgrenze vorzugeben, da bei höheren Spannungen höhere Ströme zu erwarten sind und sich somit die Relativfehler beider Größen und damit auch der Relativfehler des Widerstands verringern. Anhand von Abbildung 7.7 lässt sich nachvollziehen, dass die Spannungsbegrenzungen U_{Lim} im Verlauf der Regelung von beiden Seiten dynamisch nachgeführt werden, sodass die Limitierungen schließlich in einem Bereich um den Aktualwert konvergieren. Diese Kontraktion wird ausgeführt, wenn sich der Heißwiderstand R_{4L} in einem Bereich um $\Delta\%R_{4L} = \pm 0,05\%$ des Sollwerts $R_{4L(S)}$ befindet. Gilt diese Bedingung, so kontrahieren beide Spannungsgrenzen in jedem Taktschritt. Gilt diese Bedingung nicht, so erfolgt eine Expansion. Sowohl die Größe des Konvergenzbereichs als auch die Änderungsraten können parametrisiert werden. Der Konvergenzbereich bezieht sich jedoch nicht auf den Aktualwert, sondern den gleitenden Mittelwert von 6 s des Heißwiderstands R_{4L} . Somit wird das Rauschen des Reglers aufgrund der Mittelwertbildung minimiert, die Regelung neigt daher weniger zu einem Überschwingen, was für die Regelung einiger Sensor-Prototypen mit instabiler Heizung von Vorteil ist. Auch kann der Sollwert $R_{4L(S)}$ mit diesem Vorgehen ebenso wie im unbeschränkten Fall eingeregelt werden, so lässt die rechte Teildarstellung von Abbildung 7.7 erkennen, dass sich die Heizspannung zunächst am unteren Limit befand, dieses in der Folge nachgeführt wurde, bis sich ein Rauschen ergibt, das jedoch weiterhin einen zeitlich veränderlichen Mittelwert aufweist. Da es sich um Diagramme des Aufheizvorgangs handelt, wird offenbar, dass das Sensorelement noch nicht im thermischen Gleichgewicht ist, da die Heizspannung U_H und damit auch U_{4L} abfällt, während der Widerstand R_{4L} Abbildung 7.5 zufolge bereits stabil geregelt ist.

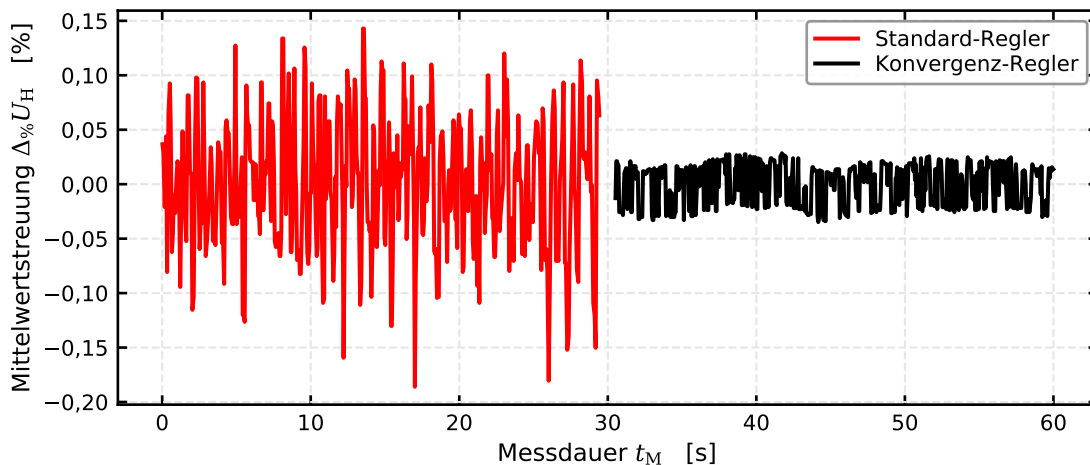


Abbildung 7.8.: Vergleich des Reglerrauschens von regulärer Regelung und der Anpassung über einen Konvergenzbereich für die Spannungsvorgabe der Heizung U_H

Vergleicht man anhand von Abbildung 7.8 eine einfache, unbegrenzte Reglerimplementierung mit der Konvergenzbereichs-Regelung, so wird deutlich, dass die Heizspannung im hier dargestellten eingeregelt und temperaturstabilen Zustand einem deutlich geringeren Rauschen unterworfen ist. Das Rauschen des Ausgabesignals wird um mehr als die Hälfte auf unter 0,05 % reduziert. In dieser Darstellung sind die Datenpunkte des transienten Übergangs zwischen beiden Reglervarianten zur besseren Unterscheidbarkeit entfernt.

Die Verminderung des Rauschens der Stellgröße der Regelung hat zur Folge, dass sich auch bei den zurückgeführten Messgrößen U_{4L} und I_H , die die Regelgröße R_{4L} ergeben, deutlich verminderte Rauschpegel messen lassen. Dies ist in Abbildung 7.9 zu erkennen. Auch hier ergibt sich durch die gewählte Regelstrategie ein Rauschen von unter 0,05 %.

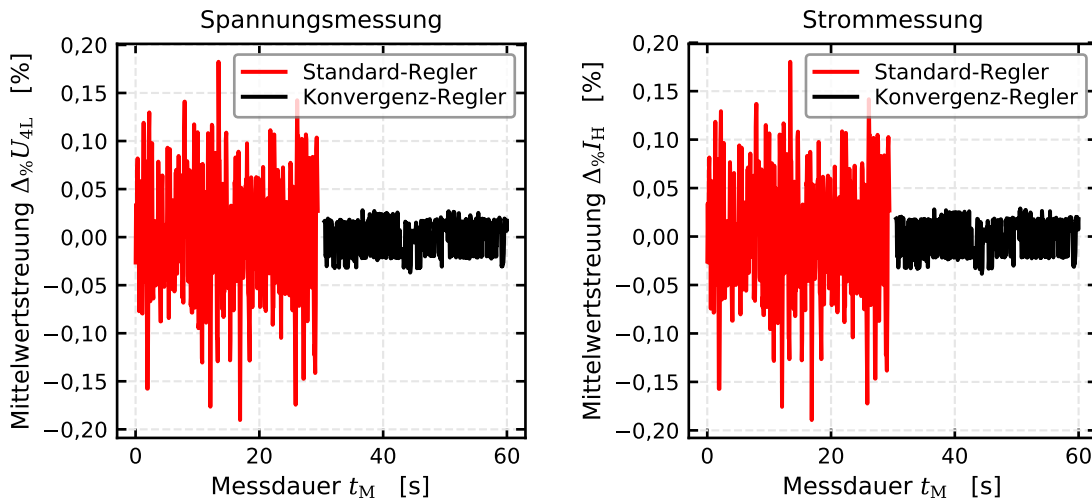


Abbildung 7.9.: Vergleich des Reglerrauschens von regulärer Regelung und der Anpassung über einen Konvergenzbereich für die Messgrößen der Heizung

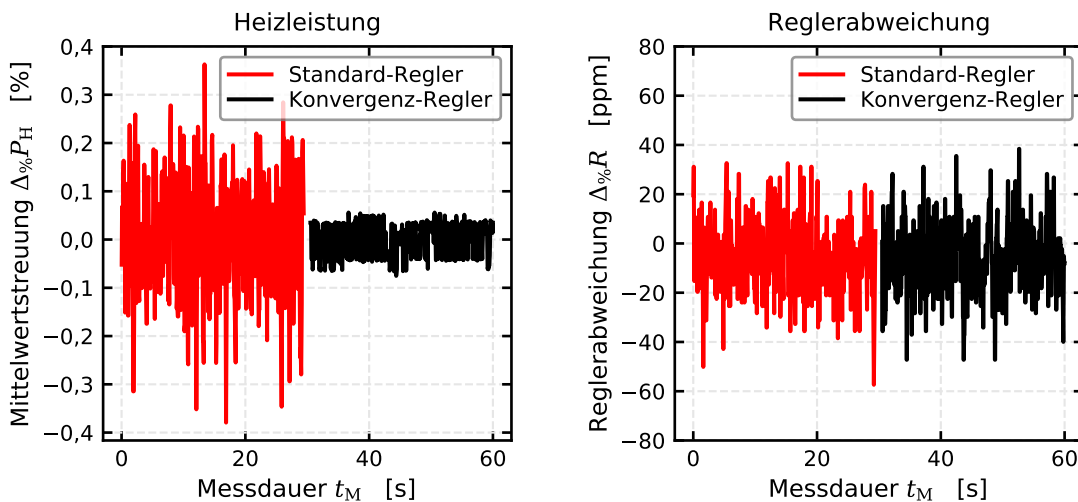


Abbildung 7.10.: Vergleich des Reglerrauschens von regulärer Regelung und der Anpassung über einen Konvergenzbereich für die berechneten Messgrößen der Heizung

Die Mittelwertstreuungen der berechneten Größen der Heizleistung P_H und der Regelgröße des Heißwiderstands R_{4L} sind in Abbildung 7.10 dargestellt. Während sich auch für die Heizleistung ein vermindertes Rauschen einstellt, so ergibt sich hinsichtlich der Regelgüte anhand der Streuung $\Delta R_{\%}$ des Heißwiderstands R_{4L} um den Mittelwert keine signifikante Änderung. Es gilt jedoch festzuhalten, dass bei beiden Reglerrealisierungen ein Rauschen typischerweise im Bereich von $\Delta_{\%}R_{4L} = \pm 40 \text{ ppm}$ erreicht wird. Der Sollwiderstand $R_{4L(S)}$ kann somit in einer hohen Güte eingeregelt werden. Dies ist insbesondere vor dem Hintergrund der starken Abhängigkeit von Sensorstrom I_S zur Betriebstemperatur relevant (vgl. Abschnitte 5.2 und 3.3).

7.2.3. Sensorbetrieb mit Wechselspannung

Neben der Verwendung von Gleichspannung (DC – engl. *Direct Current*) ist eine Beheizung der Sensorelemente mit einer Wechselspannung (AC – engl. *Alternating Current*) möglich, aber auch ein Betrieb der Sensorelektroden ist mit Wechselspannung möglich. Durch eine wechselnde Pola-

rität kann so möglicherweise elektrochemischen Alterungsprozessen entgegengewirkt, beziehungsweise eine Verzögerung desselben erreicht werden. Für die Verwendung einer Wechselspannung bei der Sensorheizung bietet es sich an, ähnlich wie bei der VacuTronic, eine Betriebsfrequenz von 50 Hz fest einzustellen, da eine Beeinflussung der Sensorelektroden hierbei vergleichsweise gering ist. Eine typische Laborumgebung koppelt aufgrund der Netzfrequenz von 50 Hz ebenfalls in das Messsystem ein, daher kann eine einzelne Filterung angewandt werden und es ergibt sich somit kein zusätzlicher Filteraufwand. Des Weiteren wurde für den Sensorheizungsbetrieb im Wechselspannungsmodus der Wechsel der Polarität ohne Offsetverschiebung gewählt. Die FPGA-Bibliotheken für LabView bieten hierzu auch parametrierbare Frequenzgeneratoren an, die im Folgenden genutzt wurden. Bei der Heizungsrealisierung wird ein Sinusgenerator-Modul mit fest vorgegebenen 50 Hz Betriebsfrequenz bei einer Amplitudenaufösung von 16 Bit verwendet, die Amplitude wird in eine normierte Festkommadarstellung transformiert. Das normierte Rohsignal ist für alle 8 Sensorkanäle nutzbar und wird bei Verwendung mit der Sollamplitude der Heizspannung multipliziert und wahlweise negiert. Die Sollamplitude U_α der Heizspannung wird über den Effektivwert U_{eff} bestimmt, ebenso wie der Effektivwert I_{eff} des Heizstroms I_H über dessen Amplitude I_α , sodass die Berechnung von Heizleistung und Widerstand analog zum Gleichstromfall über [50, 52, 76]

$$U_{\text{eff}} = \frac{U_\alpha}{\sqrt{2}}, \quad I_{\text{eff}} = \frac{I_\alpha}{\sqrt{2}} \quad (7.1)$$

durchgeführt kann. Wendet man die Wechselspannungsheizung an, so ergibt sich für einen Temperaturfaktor $TF = 2,7$ nach einer Wartezeit zur Temperaturstabilisierung das in Abbildung 7.11 dargestellte Ergebnis. Zur Erfassung der Daten wurde die modulare Laborelektronik samt zugehöriger Software verwendet, eine detailliertere Beschreibung der Datenaufzeichnung findet sich in Abschnitt 7.3. Dargestellt sind die durch den FPGA in Echtzeit gemessenen Daten für U_{4L} und I_H in voller Messauösung, also der Erfassung mit 10 kHz. Eine Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom kann nicht beobachtet werden und die Kontinuität und Auösung der Signale zeigen keine signifikanten Fehler. Dies ist zu erwarten, da die verwendeten DA/AD-Wandler Anstiegszeiten im μs -Bereich besitzen. Während ein Signal der Frequenz 50 Hz problemlos erfasst werden kann, ist für höhere Frequenzen das NYQUIST-SHANNON-Abtasttheorem [43, 49, 73]

$$\nu_T > 2\nu_{\text{max}} \quad (7.2)$$

zu beachten. Die Abtastfrequenz ν_T ist höher als die im System auftretende maximale Frequenz ν_{max} zu wählen. Pro Kanal arbeiten die Schnittstellenkarten mit 10 kHz, daher wird die maximale Ausgabefrequenz der Frequenzgeneratoren auf 1 kHz limitiert, um so Gleichung 7.2 mit einem zusätzlichen Puffer einzuhalten.

Für einen Wechselspannungsbetrieb der Sensorelektroden wird ein programmatisch parametrierbarer Frequenzgenerator mit einer Amplitudenaufösung von 16 Bit in das FPGA-Programm eingebunden. Auch dieser Frequenzgenerator wird in eine normierte Festkommadarstellung transformiert, zusätzlich wird in Abhängigkeit des Vorzeichens ein alternatives Rechtecksignal gebildet, das ebenfalls zum Elektrodenbetrieb genutzt werden kann. Neben dem Betrieb mit wechselnder Polarität ist für die Sensorelektroden auch ein Betrieb mit einer Pumpspannung und geringerer überlagerter Wechselspannung denkbar, um so zusätzlich zum Gleichspannungsverhalten, analog zu einer Impedanzspektroskopie, auch die Frequenzantwort des elektrochemischen Systems zu erhalten. Zur Auswertung der Messdaten ist es aufgrund von Gleichung 7.1 unabdingbar, die Amplituden zu ermitteln, die jedoch nicht unmittelbar zugänglich sind. Hierzu wurde, basierend

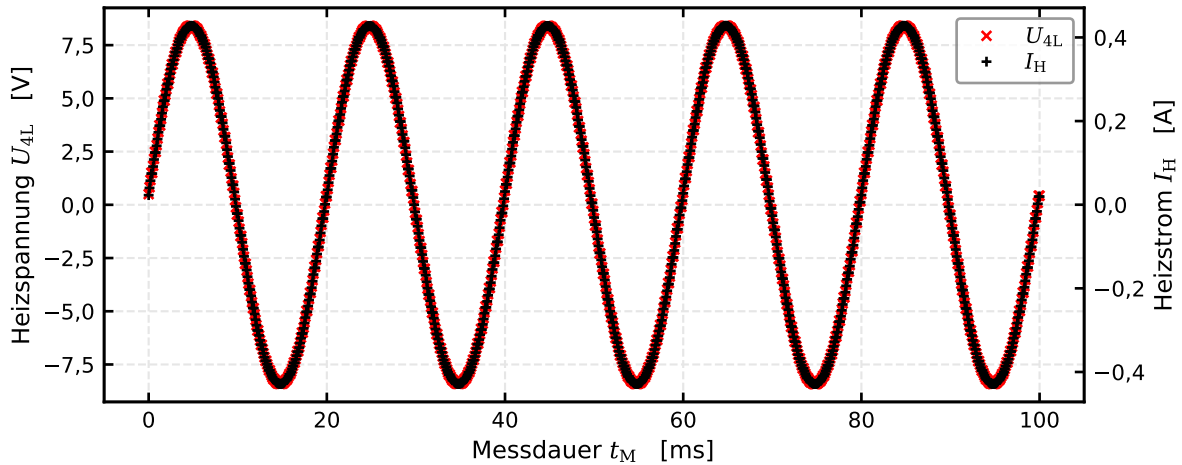
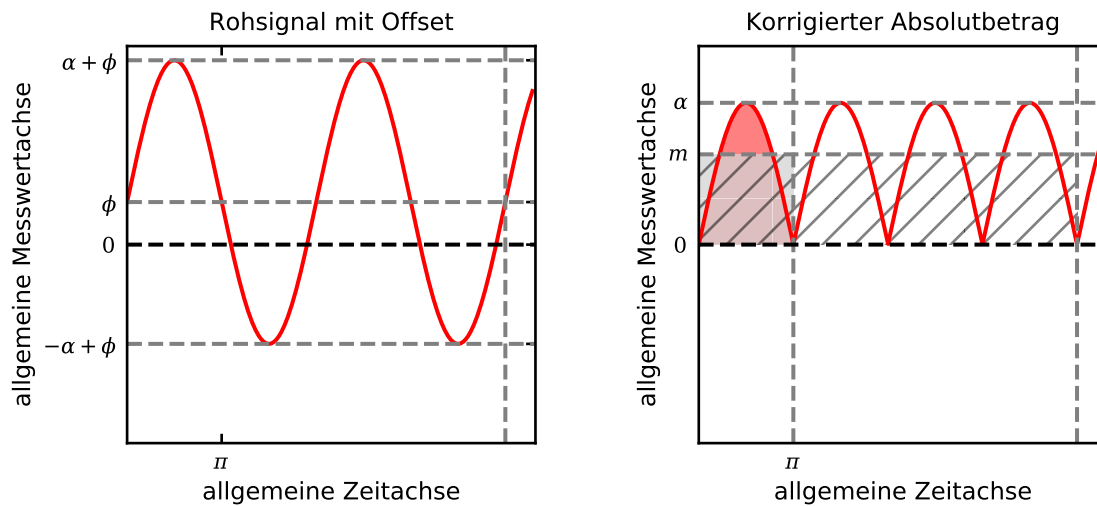

 Abbildung 7.11.: Rohsignal von Heizspannung U_{4L} und Heizstrom I_H beim AC-Betrieb


Abbildung 7.12.: Prinzipskizze - Analyse von allgemeinen Sinussignalen

auf dem Mittelwertsatz der Integralrechnung [66, 130]

$$\exists \xi \int_a^b f(x) dx = f(\xi)(b - a), \quad (7.3)$$

eine mathematische Methode entwickelt, die in Abbildung 7.12 skizziert ist. Ausgehend von einem allgemeinen Sinussignal unbekannter Amplitude und einer Offsetverschiebung gilt es, zunächst den Offset zu bestimmen. Die Frequenz ist bekannt, da diese durch den verwendeten digitalen Frequenzgenerator vorgegeben und empfangen wird. Somit kann die Periodizität des Signals ausgenutzt werden. Wird bei einer Sinusfunktion der Amplitude α mit Offset ϕ über eine volle Periodenzahl $z_\lambda \in \mathbb{N}$ integriert, so reduziert sich das Integral auf das Offset-Integral:

$$\int_0^{z_\lambda 2\pi} \alpha \sin(x) + \phi dx = \underbrace{\int_0^{z_\lambda 2\pi} \alpha \sin(x) dx}_{=0} + \int_0^{z_\lambda 2\pi} \phi dx = \int_0^{z_\lambda 2\pi} \phi dx = z_\lambda 2\pi \phi. \quad (7.4)$$

Bei einem messtechnischen Ansatz basierend auf digitalisierter Signalerfassung liegen diskrete Werte vor. Um die Gleichungen 7.3 und 7.4 nutzen zu können, ist es zweckmäßig, die Definition des Riemann-Integrals zu verwenden. So können die zeitdiskreten Messwerte $f(t_i)$ als äquidistante Stufenapproximation

$$\sum_{i=1}^{z_P} \beta_{St} f(t_i) \approx \int_0^{z_\lambda \cdot \mathcal{T}} f(t) dt \quad (7.5)$$

der Breite β_{St} bei einer Periodendauer \mathcal{T} unter der Bedingung $z_P \beta_{St} = z_\lambda \mathcal{T}$ interpretiert werden. Definiert man die Breite $\beta_{St} = 1$, so erhält man für Gleichung 7.5 bei einer Division durch die Punktzahl z_P die Definition des arithmetischen Mittelwerts. Diese kann man mit Gleichung 7.4 vergleichen, um folgenden Ausdruck für den Offset

$$\phi = \frac{1}{z_P} \sum_{i=1}^{z_P} f(t_i) \quad (7.6)$$

zu erzielen. Der durch dieses Vorgehen zu erwartende Fehler ist abhängig von der Frequenz ν , der Amplitude α und der verwendeten Wellenzahl zur Mittelwertbildung z_λ . Der größte Fehler ist bei der größten Frequenz, also $\nu = 1 \text{ kHz}$ und $z_\lambda = 1$, zu erwarten. Hierbei beträgt die Anzahl der Punkte aufgrund der Samplingrate von 10 kHz nur $z_P = 10$, daher kann bei der Sinusfunktion ein Fehler von ca. 0,3 entstehen ($\sin x \approx x : x \ll \pi$) [66], wenn der letzte Punkt nicht zur exakten Periodenzeit generiert wird. Aufgrund der Breite des Integrationsbereichs und somit der Punktzahl $z_P = 10$ reduziert sich der Fehler auf $0,03\alpha$. Eine weitere Reduktion des Fehlers erfolgt mit ansteigender Anzahl der verwendeten Punkte durch eine höhere Wellenzahl. Ein vollständig digitaler Simulations-Testlauf mit jeweils 2 s Laufzeit des Algorithmus pro Parametrisierung ist in Abbildung 7.13 für eine Frequenz $\nu = 50 \text{ Hz}$ bei einer Amplitude $\alpha = 5$ dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Fehler des Algorithmus aufgrund der getroffenen Näherung und der zusätzlichen Diskretisierungsfehler für ganzzahlige Periodenzahlen $z_\lambda \in \mathbb{N}$ im Promillebereich verbleiben, während die Fehler bei halbvollständigen Wellen wie zu erwarten maximal sind. Darüber hinaus ist die Frequenzangabe des Frequenzgenerators in Abhängigkeit von der Sollfrequenz innerhalb der Maschinengenauigkeit leicht fehlerbehaftet.

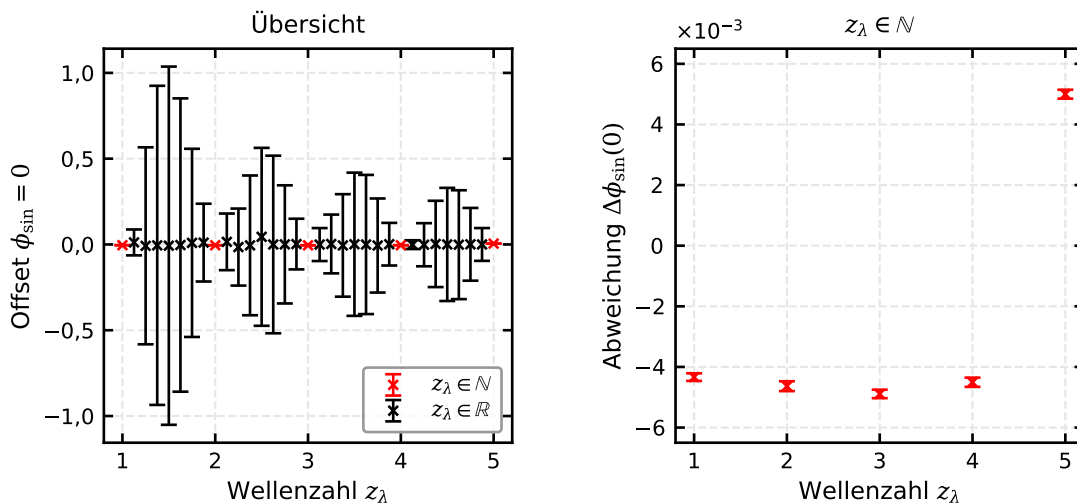


Abbildung 7.13.: Offset-Ergebnis des Auswertalgorithmus für $\nu = 50 \text{ Hz}$, $\phi = 0$, $\alpha = 5$

Neben dem Offset ist die Amplitude der Schwingung zur Auswertung des Messsignals relevant. Hierfür wird der Offset benötigt, sodass ein um 0 zentriertes Messsignal $f_\phi(t_i) = f(t_i) - \phi$ erzielt

wird. Die Frequenzgeneration erfolgt nur für die Elektroden mit einem wählbaren Offset, während die Heizspannung um 0 zentriert bleibt. Abbildung 7.12 skizziert das weitere Vorgehen zur Amplitudenbestimmung nach Abzug des Offsets vom Rohsignal auf der rechten Seite. So ist die resultierende Sinus-Funktion im Folgenden um 0 zentriert, die Amplitude jedoch nicht unmittelbar zugänglich, daher wird im ersten Schritt wie skizziert der Absolutbetrag gebildet. In einer Darstellung als Integralgleichung ergibt sich für eine Integration bis π somit:

$$\int_0^{\pi} \alpha |\sin(x)| dx = \alpha \int_0^{\pi} \sin(x) dx = 2\alpha. \quad (7.7)$$

Nach dem Mittelwertsatz in Gleichung 7.3 kann ein Wert $m = f(\xi)$ gefunden werden, sodass die Fläche des Rechtecks $A = m(b - a)$ dem Integral entspricht:

$$2\alpha = \underbrace{m(b - a)}_{\pi} \Rightarrow \alpha = \frac{\pi}{2} m \quad (7.8)$$

Analog zum Vorgehen beim Offset kann auch hier die Integration durch eine Summation approximiert werden. Erweitert man die Integrationsgrenzen von Gleichung 7.7 auf ein ganzzahliges Vielfaches von π , so bleibt m unverändert. Für den diskreten Fall ergibt sich analog zu Gleichung 7.6 eine arithmetische Mittelwertgleichung:

$$m = \frac{1}{z_P} \sum_{i=1}^{z_P} |f_{\phi}(t_i)| \Rightarrow \alpha = \frac{\pi}{2z_P} \sum_{i=1}^{z_P} |f(t_i) - \phi|. \quad (7.9)$$

Folglich ist das Problem der Bestimmung von Offset und Amplitude auf zwei diskrete Mittelwertbildungen zurückgeführt. Wendet man zusätzlich zur Offsetbestimmung auch die Amplitudenbestimmung auf das Fallbeispiel von Abbildung 7.13 an, so erhält man das in Abbildung 7.14 dargestellte Ergebnis. Auch hier wird wieder offenbar, dass ganzzahlige Periodenzahlen $z_{\lambda} \in \mathbb{N}$ die geringsten Fehler produzieren, während die Systematik abseits der ganzzahligen Verhältnisse durchbrochen ist. Dies liegt in der Fehlerfortpflanzung begründet, so kommt der Fehler der Offsetbestimmung zur Amplitudenbestimmung hinzu und ergibt daher ein komplexeres Fehlerbild. Hinsichtlich des Relativfehlers bei Periodenzahlen $z_{\lambda} \in \mathbb{N}$ bleiben diese im gewählten Fallbeispiel unter 100 ppm, wodurch die grundlegende, messtechnische Eignung des hier gewählten Algorithmus nachgewiesen ist.

Auch für den Fall der selbst definierten Grenzfrequenz von $\nu = 1$ kHz in Abbildung 7.15 sind nur geringfügige Fehler bei Offset und Amplitude zu erkennen, wobei diese bei einer genaueren Betrachtung systematischer Natur sind. Basierend auf diesen Ergebnissen wird die Periodenzahl z_{λ} für die Messsoftware nicht vorgegeben, sondern kann über das Benutzerinterface mit Vorschlägen für die Integrationsdauer basierend auf der Wellenzahl parametrisiert werden.

Zur Verifikation der Messmethode für einen Sensorbetrieb unter Wechselspannung sind zudem noch reale Messungen vonnöten, die im Weiteren dargestellt werden. Abbildungen 7.16, 7.17 und 7.18 zeigen den Betrieb des Heizungsreglers für die sechs bei der Vakuummessung verwendeten Messkanäle für sechs Sensorelemente bei einem Temperaturfaktor $TF = 2,7$. Bei diesem Versuchslauf wurde zunächst im Bereich von Stunden das thermische Gleichgewicht der Sensoren und Messkammer abgewartet, um anschließend einen Vergleich zwischen Gleich- und Wechselspannungsbetrieb durchzuführen. Die Normierung der Daten basiert hierbei auf dem arithmetischen Mittelwert im Gleichspannungsfall für die jeweiligen Messgrößen.

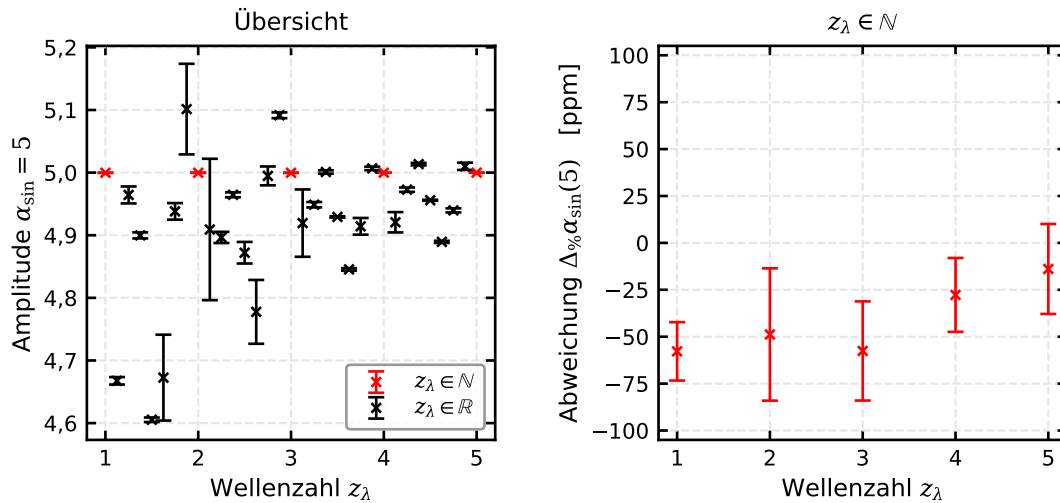


Abbildung 7.14.: Ergebnis des Auswertelgorithmus für eine Amplitudenmessung bei einer Frequenz von 50 Hz in der FPGA-Simulation

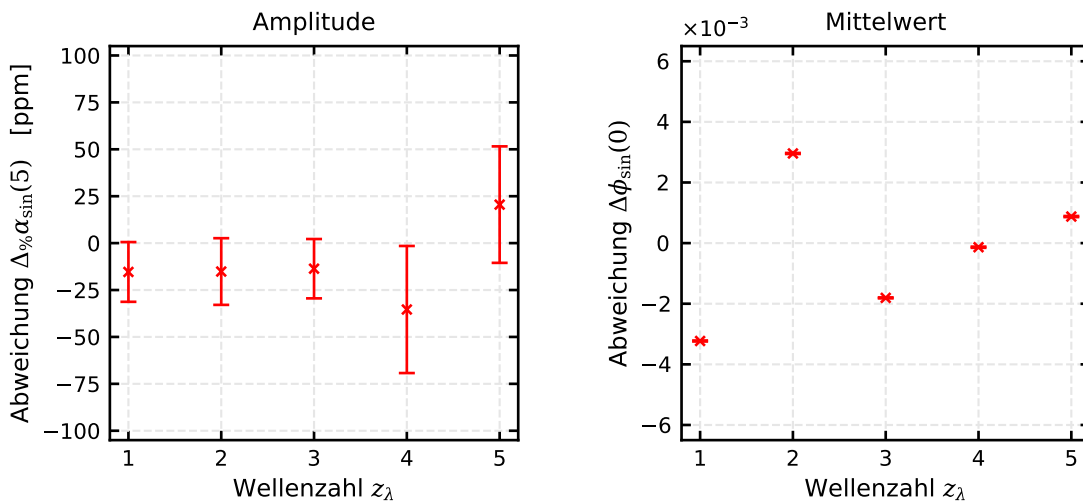


Abbildung 7.15.: Ergebnis des Auswertelgorithmus bei einer Frequenz von 1 kHz

In Abbildung 7.16 ist zu erkennen, dass sich die Regelgüte der Heizungsregelung hinsichtlich R_{4L} bei der Verwendung von Wechselspannung deutlich verschlechtert, jedoch sind die Abweichungen im Bereich von ca. 100 ppm Streubreite weiterhin als gering zu bewerten. Bei der Verwendung einer Frequenz von 50 Hz besteht zudem das Risiko einer Einkoppelung aus der Umgebung, die zu leichten Fehlern bei der Heizungsregelung führen kann.

Sowohl bei der gemessenen Spannung U_{4L} in Abbildung 7.17 als auch bei der Heizleistung in Abbildung 7.18 lassen sich größere Abweichungen feststellen. Hier verschieben sich zudem auch noch die Mittelwerte um einen signifikanten Betrag. Dass es beim Widerstand zu keiner Verschiebung kommt, ist aufgrund der aktiven Regelung zu erwarten. Die geringfügigen Abweichungen bei Spannung und Strom können durch ein nichtideales Frequenzverhalten der eingesetzten Hardware sowie den eingesetzten Sensoren erklärt werden. Es bleibt jedoch als positiv zu bewerten, dass sich zwischen dem Betrieb mit Gleichspannung und Wechselspannung lediglich geringfügige Abweichungen in einem unteren Promillebereich ergeben. Somit ist die Umsetzung der Effektivwerte bei der modularen Laborelektronik als korrekt ausgeführt verifiziert, im Gegensatz zur VacuTronic, die keine klare Zuordnung von Spannung, Strom, Leistung und Widerstand erlaubt.

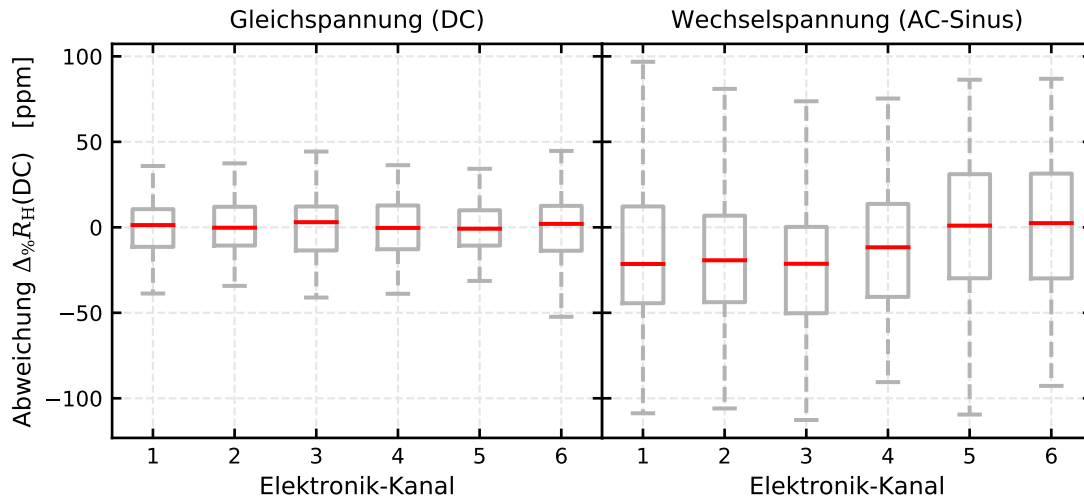


Abbildung 7.16.: Vergleich der Heizungsregelung (R_H) mit Gleichspannung und Sinus-Wechselspannung bei $TF = 2,7$

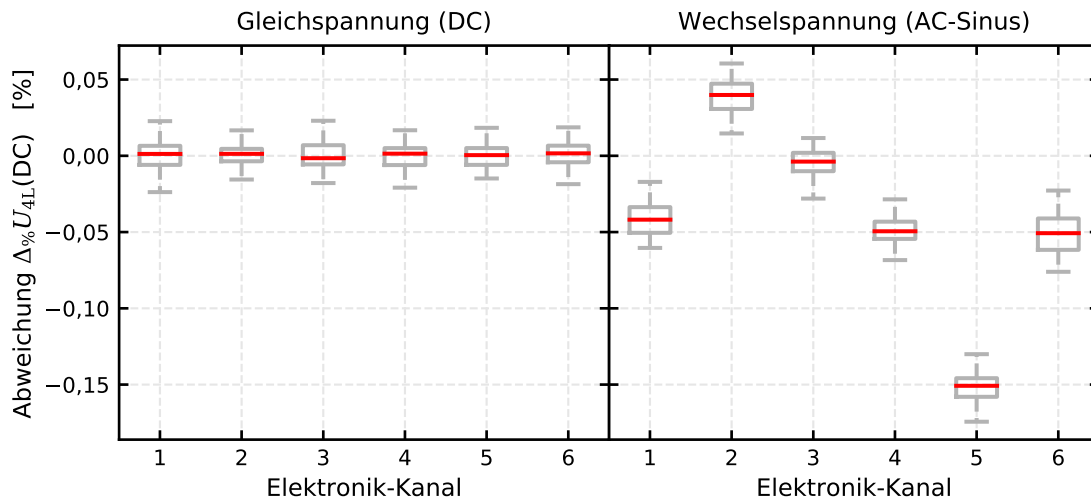


Abbildung 7.17.: Vergleich der Heizungsregelung (U_{4L}) mit Gleichspannung und Sinus-Wechselspannung bei $TF = 2,7$

7.2.4. Messung des Sensorstroms

Ausgehend von dem in Abschnitt 7.2.3 präsentierten Vorgehen zur Ermittlung von Offset und Amplitude beim Wechselspannungsbetrieb wird im Folgenden die Implementierung zur Erfassung des Sensorstroms I_S durch die Laborelektronik erläutert. Abbildung 7.19 zeigt den grundlegenden Ablauf des Algorithmus.

Wie bereits in Abschnitt 7.2.3 sind die Mittelwerte zu bilden, hierzu wird über einen zeitlichen Puffer für Sensorstrom-Messdaten summiert, anschließend eine Division zur Mittelwertbestimmung ausgeführt und die Summation für die Amplitude ausgeführt. Der Messdaten-Puffer wird fortlaufend gebildet und ist als Ringpuffer implementiert, sodass eine Zeigervariable die aktuelle Schreibposition markiert und bei einem Schreibvorgang inkrementiert wird. Die Zykluszeit kann durch die PC-Software eingestellt werden, sodass sich in Abhängigkeit von der Frequenz eine annähernd ganzzahlige, wählbare Periodenzahl z_λ in den Datenpuffer schreiben lässt. Für die zur Mittelwertbildung notwendige Summation wird das Datenpuffer-Array unabhängig von der Zei-

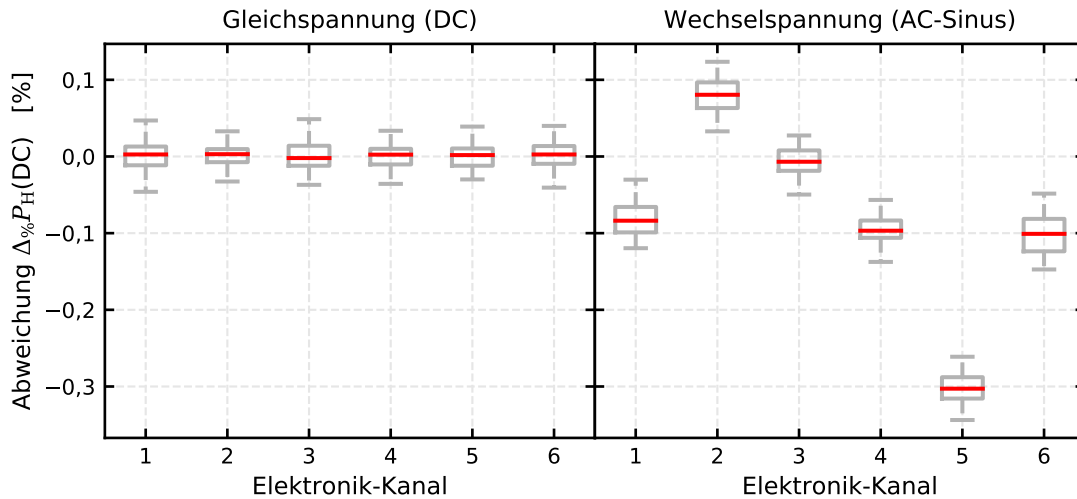


Abbildung 7.18.: Vergleich der Heizungsregelung (P_H) mit Gleichspannung und Sinus-Wechselspannung bei $TF = 2,7$



Abbildung 7.19.: Grundablauf Auswertung des Sensorstroms I_S im FPGA als UML-Diagramm

gerposition mit voller Prozessierungsgeschwindigkeit bei 40 MHz von vorn durchlaufen. Bei einem Ringarray jedoch sind die ältesten Daten an der Zeigerposition hinterlegt, sodass die zeitliche Reihenfolge nicht eingehalten wird. Dies ist jedoch für den gleitenden Mittelwert ohne Bedeutung, daher kann auf die Array-Restrukturierung verzichtet werden. Ist die Summe über das Puffer-Array gebildet, so wird der Programmzustand aktualisiert und die Division ausgeführt. Da diese mehrere Taktzyklen in Anspruch nimmt, wird die Division mehrfach parallel zur Summation ausgeführt und das gültige Endergebnis in einem eigenen Register gespeichert, um die Programmlogik zu vereinfachen. Im Detail lässt sich der Prozess anhand von Abbildung 7.20 nachvollziehen. So existieren drei parallele Zweige, die kontinuierlich ausgeführt werden. Gesteuert wird der Ablauf über die Iterationspunkt-Variable, die der Indizierung des Puffer-Arrays dient und in den in Abbildung 7.19 gezeigten Zuständen jeweils vollständig iteriert wird. Ist der Mittelwert der Daten gebildet und somit der Offset bestimmt, erfolgt eine weitere Summation zur Ermittlung der Amplitude. Hierbei wird der Mittelwert jeweils vom Aktualwert abgezogen und der Betrag gebildet, sodass sich die Summation aus Gleichung 7.9 ergibt. Auf eine zusätzliche und abschließende Division auf dem FPGA wird verzichtet, die Umrechnung in den realen Wert und die reale Einheit der Amplitude erfolgt erst auf dem PC. Die Division der Offsetberechnung auf dem FPGA wird ebenfalls verworfen und lediglich zur Amplitudenbestimmung verwendet, folglich wird auch der Offset als Summe übertragen und erst auf dem PC in Fließkommadarstellung final berechnet.

Grundsätzlich bleibt die beschriebene Programmlogik auch für den Gleichspannungsfall aktiv, es erfolgt keine zusätzliche gesonderte Auswertung. Der Wechselspannungsalgorithmus kann jedoch auch im Gleichspannungsfall genutzt werden, da dieser im Prinzip auf zeitlicher Mittelwertbildung basiert. So ist im Gleichspannungsbetrieb der Ausgabewert der Offsetsumme der Summe des gleitenden Mittelwerts gleichzusetzen. Die Integrationszeit ist frei wählbar und somit kann der Ausgabewert des Sensorstroms mit einer zusätzlichen Rauschunterdrückung genutzt werden. Sind tatsächlich Messdaten mit voller zeitlicher Auflösung von 10 kHz notwendig, so können die Rohdaten genutzt werden, die zusätzlich über Echtzeit-Puffer übertragen werden (vgl. Abbil-

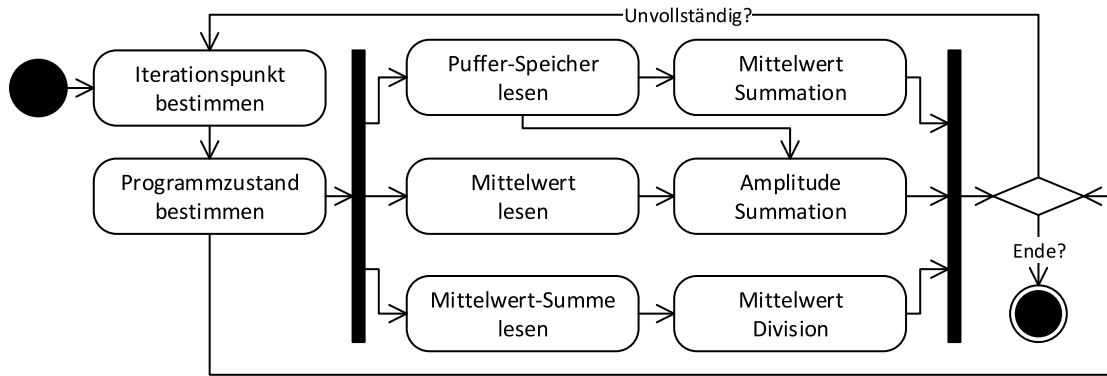


Abbildung 7.20.: UML-Diagramm der Sensorstromauswertung I_S im FPGA

Abbildung 7.11). Die Beschreibung dieses Vorgangs findet sich in Abschnitt 7.3.2. Für die Heizung wird eine ähnliche Implementierung gewählt, die sich jedoch durch den Wegfall der Offsetbestimmung unterscheidet, da dieses Signal um 0 zentriert ist. Um die jeweiligen Sensorkanäle zu betreiben, ist der Code für die Elektroden und die Heizung jeweils achtfach kopiert, sodass dieser auch auf dem FPGA in achtfacher Form verbunden wird, wodurch eine echte parallele Ausführung entsteht.

Damit für die Sensorelektroden eine Betriebsspannung für die Anode U_A ausgegeben werden kann, sind einige Fallunterscheidungen zu treffen, die in Abbildung 7.21 dargestellt sind. Ähnlich zur Heizungsregelung kann die Anodenspannung auf Basis der Referenzspannung U_R als Führungsgröße mittels eines PI-Reglers geregelt werden. So erfolgt die erste Fallunterscheidung in Abhängigkeit des Betriebszustands des Reglers. Im Anschluss wird zwischen der Ausgabe von Wechselspannungen als Sinus oder Rechteck oder dem Gleichspannungsbetrieb unterschieden. Dieser Signalpfad bildet die Amplitude, die im Folgenden einer Offset-Korrektur aus der programmierten Kalibrierung unterzogen wird. Zusätzlich wird ein Sollmittelwert/Offset auf das Signal aufaddiert.

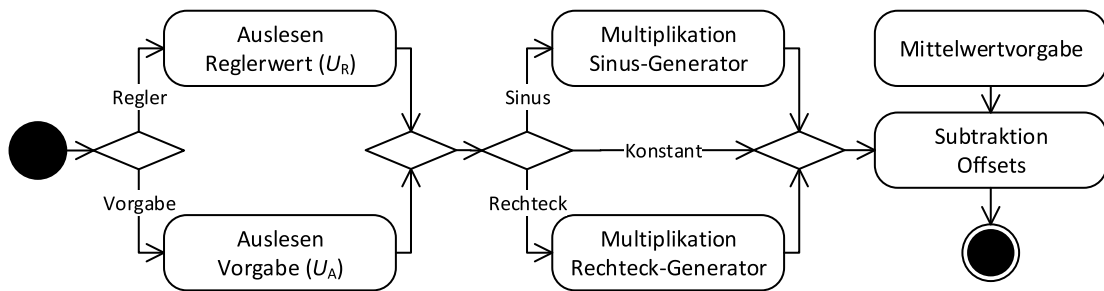


Abbildung 7.21.: Generation des Ausgabewerts für die Anodenspannung U_A als UML-Diagramm

Die neue Laborelektronik ist außerdem aufgrund der weitgefächerten Messbereichsaufteilung in der Lage, auch sehr geringe Ströme zu erfassen. Zusammen mit der in Abschnitt 5.1.2 und 6.2.2 beschriebenen Laborklimaerfassung lässt sich die Abhängigkeit des Sensorstroms von der Umgebungstemperatur untersuchen. Abbildung 7.22 zeigt den Zeitverlauf einer Sensorstrommessung an Sensorprototypen ohne Pump- oder Heizspannung. Es ist eine klare Abhängigkeit des Sensorstrom-Blindsignals I_{S0} von der Umgebungstemperatur zu erkennen, auch wenn diese lediglich um ca. 2°C schwankt. Die Schwankung liegt in der Verwendung eines Raumklimageräts begründet, dessen zweipunktartiger Regelzyklus hier erkennbar wird. Werden die Sensorelemente jedoch mit ca. $1,7\text{W}$ aufgeheizt, so verschwindet diese Abhängigkeit. Auch bei der Verwendung eines höheren Messbereichs kann diese Fluktuation nicht beobachtet werden, sie verschwindet im Grundrauschen.

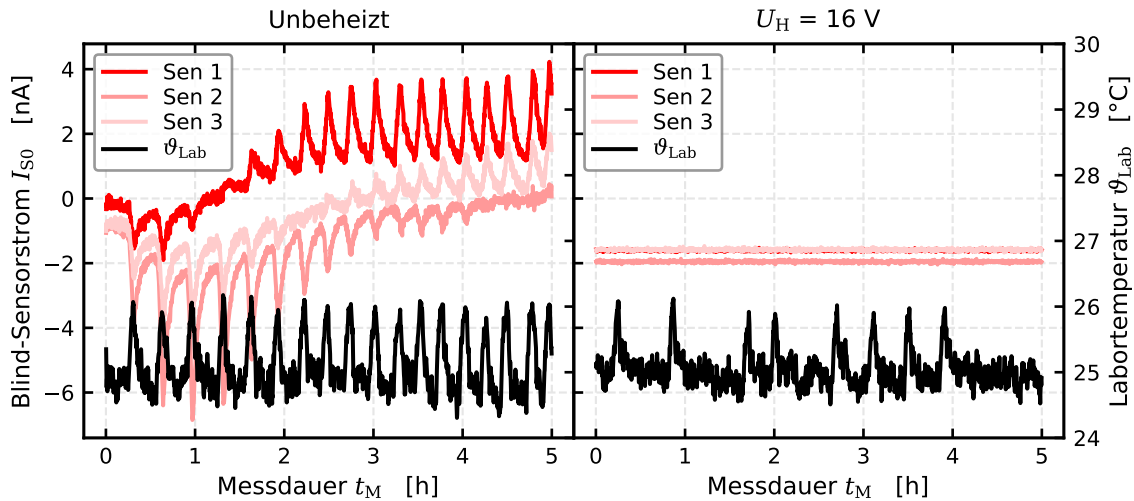


Abbildung 7.22.: Blindsignal des Sensorstroms I_S ohne Pumpspannung ($U_A = 0 \text{ V}$) in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur ϑ_{Lab}

7.3. Entwicklung eines Clientprogramms für den Mess-PC

Zum Betrieb der Laborelektronik ist neben der Software für den FPGA die Erstellung eines PC-Programms zur Messdatenerfassung notwendig. So wird aufgrund der begrenzten Ressourcen des FPGAs ein Teil der Betriebslogik auf den PC ausgelagert. Prinzipiell wäre es möglich, die Anzahl der Sensorkanäle von acht auf eine geringere Anzahl zu reduzieren und so alle notwendigen Berechnungen direkt auf dem FPGA durchzuführen, wie zum Beispiel die Umrechnung in die tatsächlichen physikalischen Einheiten oder die Nachführung der Reglergrenzen für die Heizungsregelung. Hierzu wäre aber mindestens ein weiterer FPGA oder ein erheblich leistungsfähigerer FPGA-Chip notwendig. Neben diesem finanziellen Aspekt kommt hinzu, dass durch den Verzicht der vollständigen Umrechnung auf dem FPGA eine zusätzliche Modularität entsteht.

Auf dem FPGA wird im Wesentlichen ein Heizerwiderstand geregelt und das Sensorsignal hinsichtlich Offset und Amplitude über gleitende Mittelwertbildungen bestimmt. Diese beiden Funktionen lassen sich beispielsweise unmittelbar zum Betrieb alternativer potentiometrischer Sensoren nutzen. So kann hierfür das Elektroden-Modul ersetzt werden, sodass die Spannung eines potentiometrischen Sensorelements entsprechend der zu erwartenden Messwerte auf den Analog-Spannungsbereich von 0 V bis 10 V gewandelt wird, entweder unter Verwendung der bis zu vier Messbereiche oder mit einer verminderten Anzahl, beispielsweise einem festen Messbereich. Dies ist insbesondere für weitere FES von Interesse. Mit einer derart modularen Laborelektronik kann folglich auch durch den Ersatz des Elektroden-Moduls eine λ -Sonde untersucht werden. Realisiert und getestet wurde die Verwendung eines zusätzlichen Elektroden-Moduls für Untersuchungen an potentiometrischen Sensoren für brennbare Gase an der Versuchsanlage von SCHERER. Zusätzlich wurden erste Tests mit einem Betriebsmodul zur Ermittlung der Kennlinie von Brennstoffzellen durchgeführt.

Die Modularität hinsichtlich der jeweiligen Betriebsmodule fließt unmittelbar in die Messsoftware ein, sodass für die verschiedenen Anwendungsszenarien nur eine zentrale Messsoftware benötigt wird. Darstellungen zu dieser finden sich im Anhang in den Abbildungen A.10, A.11, A.12 und A.13.

7.3.1. Übersicht über die PC-Messsoftware

Die Messsoftware-Umgebung umfasst nicht nur die zentrale Messdatenerfassung, sondern weitere Dienstprogramme, um die zur Sensorcharakterisierung notwendigen Messgeräte und Versuchseinrichtungen zu betreiben. Eine Übersicht über alle im Kontext dieser Arbeit erstellten Laborprogramme und ihre Komplexität findet sich in Tabelle 7.5, einschließlich des FPGA-Programms. Neben den beiden Hauptprogrammen für den Versuchsstand V_{100} wurde ein neues Messprogramm für den bestehenden Versuchsstand V_{160} erstellt. Die weiteren Dienstprogramme sind somit von beiden Hauptprogrammen nutzbar. Nicht dargestellt werden die direkt als Software-Modul implementierten Treiberrountinen und Regler.

Programm	FPGA (V_{100})	FPGA-PC (V_{100})	Gasmischer	Impedanz
Dateiname	VS FPGA main R63c	Sensor-cRIO-FP 39	Gasmischer 22	IM6 v23
Version	583	2044	825	431
Dateigröße	1,5 MB	2,3 MB	0,9 MB	0,6 MB
Knotenzahl	1042	9212	3354	2766
Variablen	65	909	264	325

Programm	Laborklima	Display-PC	HV-Stand (V_{160})
Dateiname	Klima-Server2b	VS-Panel 6	VacuSys IRS 41
Version	39	123	1783
Dateigröße	0,1 MB	0,2 MB	0,9 MB
Knotenzahl	215	469	8317
Variablen	21	58	1016

Tabelle 7.5.: Programme und Komplexität der Labor-Softwareumgebung

Eine Übersicht über das FPGA-PC-Programm findet sich in Abbildung A.9. Es ist aus mehreren parallelen Routinen aufgebaut, sodass die Hardwarefunktionen simultan gesteuert und ausgeführt werden können. Für eine exakte und detaillierte Beschreibung ist die Programmkomplexität zu hoch, in vereinfachter UML-Notation lässt sich jedoch die Grundstruktur des FPGA-PC-Programms diskutieren. Eine solche Darstellung ist in Abbildung 7.23 zu finden. So werden die Parametrierungen für den Sensor und den generellen Messablauf über die Benutzerschnittstelle eingegeben und verwaltet, die Verarbeitung erfolgt im Modul der Steuerautomatik, das in Abschnitt 7.3.3 näher beschrieben wird. Ausgehend von der Steuerautomatik werden mehrere parallele Module angesteuert, hierbei ist neben den dargestellten Signalpfaden auch jeweils eine direkte Parametrisierung über die Benutzeroberfläche möglich, die zur Vereinfachung nicht dargestellt ist.

Für eine Sensorcharakterisierung ist die unmittelbare Parametrisierung des Sensorelements von Bedeutung, aber auch der in der Messkammer vorherrschende O_2 -Partialdruck p_{O_2} . Diese beiden Größen sind daher auch in der Verarbeitung der Messsoftware zentral. Während der Sensor unmittelbar über die FPGA-Schnittstelle parametriert werden kann, ist die Einstellung des O_2 -Partialdrucks p_{O_2} abhängig von der Kombination mehrerer Komponenten. So kann einerseits der Gasmischer über eine eigens geschaffene Netzwerkschnittstelle parametriert und eine definierte Gaszusammensetzung erreicht werden, andererseits erfolgt für Vakuumanwendungen eine Kommunikation von Manometer, Massenspektrometer und MFCs über das Gasmodul. Der O_2 -Partialdruck p_{O_2} des Vakuumrezipienten ergibt sich aus der Gesamtdruckmessung p_G sowie der O_2 -Konzentration des Mediums, die vom Benutzer festgelegt werden kann und in der Standard-einstellung 20,95 %_v [1,8] beträgt. Alternativ wird die O_2 -Konzentration durch das Massenspektro-

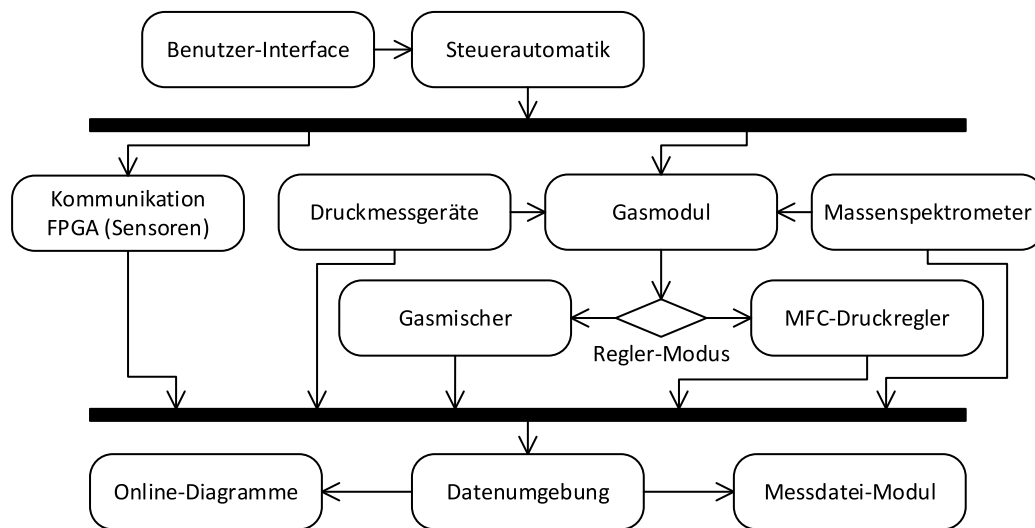


Abbildung 7.23.: Übersichtsdiagramm des Laborsoftware-Hauptprogramms

meter bestimmt und das in die Messsoftware integrierte Modul synchronisiert und zur Berechnung von p_{O_2} mithilfe von p_G verwendet.

Alle Hardware-Module werden in einem zentralen Datenmodul gesammelt, um so konkurrierende Schreibzugriffe der parallelen Programmstruktur zu vermeiden. Diese konzentrierten Daten können im Weiteren für die Anzeige in den Online-Diagrammen genutzt werden und dienen zudem der Aufzeichnung in Dateien innerhalb des Messdatei-Moduls. Zur optimierten, teilautomatischen Datenauswertung mittels Auswerteskripten ist das Messdatei-Modul mit verschiedenen Methoden zur Generation von zusätzlichen Klassifikationsspalten ausgestattet. Zudem ist die Datenaufzeichnung mit einer optional variablen Intervallzeit programmiert. So lässt sich für Parameterwechsel ein Zeitfenster einstellen, in dem die Datenrate der Messdatei mit einem abweichenden Intervall aufgezeichnet werden kann, damit die Parameterwechsel mit einer höheren Datenrate erfasst werden können. Durch eine solche ereignisgesteuerte Anpassung der Datenrate kann die Messdatei-Erfassung relevante transiente Effekte mit hoher Auflösung erfassen, ohne in einem stationären Zustand unnötig hohe Datenmengen zu erzeugen, die für die spätere Auswertung hinsichtlich Speicherbedarf und Verarbeitungsgeschwindigkeit nachteilig wären.

7.3.2. Timing der Datenübertragung

Ziel der Entwicklung einer Laborelektronik ist der variable Betrieb von O_2 -FES, insbesondere für Prototypen. Hierzu gehört die Aufzeichnung belastbarer und reproduzierbarer Daten, für die zwei Datenerfassungsmethoden in LabView entwickelt wurden. Die erste Methode basiert, wie die Messsoftware des Versuchsstands V_{160} , auf der Timerfunktion von LabView auf dem PC. Bei einem regulären Windows-Betriebssystem handelt es sich jedoch um kein Echtzeitsystem und Programmabläufe werden hinsichtlich der Zeitintervalle für die Prozessornutzung vom Betriebssystem verwaltet. Somit sind Schwankungen zu erwarten, insbesondere wenn zusätzlich noch die Hardwarekommunikation hinzukommt.

Die Datenübertragungsraten zwischen FPGA und PC über die Ethernet-Schnittstelle ist in Tabelle 7.6 hinsichtlich des arithmetischen Mittelwerts $\bar{x}(t_{PC})$ und der Standardabweichung $\sigma(t_{PC})$ von 90.678 Messpunkten dargestellt. Es zeigen sich Fluktuationen im Bereich von ca. 3 ms, der Mittelwert ist zu leicht größeren Zeitintervallen verschoben. Zieht man die Verteilung der Messwerte

aus Tabelle 7.7 zurate, so wird offenbar, dass das Timing zu ca. 90% eingehalten werden kann und es lediglich wenige, dafür aber größere Störungen gibt.

N	$\bar{x}(t_{PC})$ [ms]	$\sigma(t_{PC})$ [ms]
90678	50,621	3,525

Tabelle 7.6.: Statistik des Timings der regulären Datenübertragung zwischen FPGA und PC

Quantil [%]	0,0	0,5	2,5	10	25	50	75	90	97,5	99,5	100
t_{PC} [ms]	49	49	50	50	50	50	50	50	59	76	120

Tabelle 7.7.: Quantile des Timings der regulären Datenübertragung zwischen FPGA und PC

Die in den Tabellen 7.6 und 7.7 dargestellten Kommunikationsintervalle beschränken die vom PC erfassbare Datenrate. Prinzipiell kann die Messdatei auch in einer höheren Geschwindigkeit geschrieben werden, jedoch mit veralteten Daten. Die hier gezeigten 50 ms stellen daher einen empirisch ermittelten Kompromiss für das PC-Timing t_{PC} der Kommunikation zwischen PC und FPGA dar. Hierbei werden Daten vom PC in einem Pull-Verfahren über die Netzwerkschnittstelle abgefragt, wodurch sich zwei Limitierungen ergeben: die Prozessorauslastung des PCs und die Auslastung der Netzwerkschnittstelle. In älteren Programmversionen geringeren Funktionsumfangs waren Timings von ca. 10 ms bei besseren Streubreiten möglich, für den Dauerbetrieb sind 50 ms in dieser Genauigkeit hingegen aufgrund des hohen Datenvolumens und einer typischen Erfassung im Bereich mehrerer Sekunden vollkommen ausreichend.

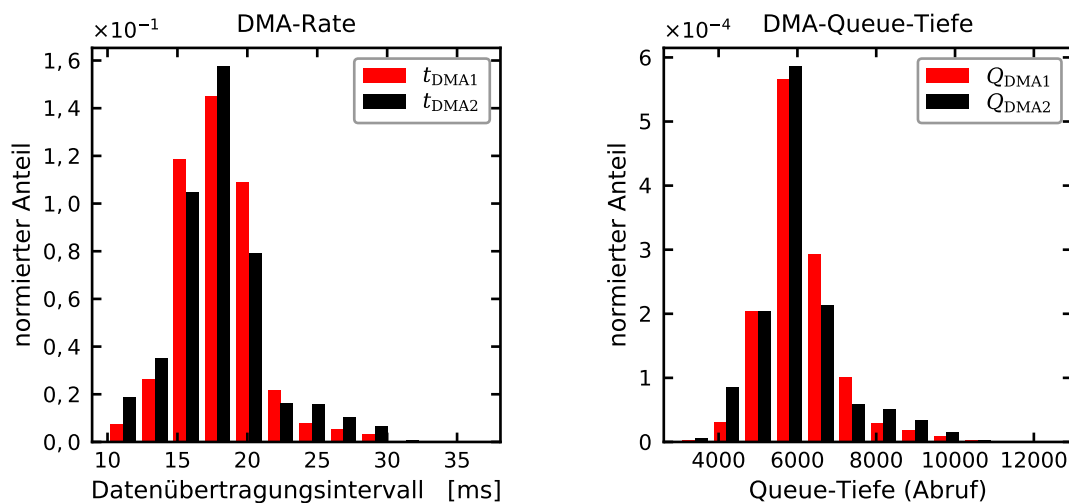


Abbildung 7.24.: Stabilität der Hochgeschwindigkeitsdatenübertragung mittels DMA

Für schnellere Anforderungen im Millisekundenbereich und schneller sind hardwarebasierte Zeitstempel zur Datenerfassung notwendig und eine direkte, verlustbehaftete Datenübertragung zwischen FPGA und PC kann hierzu nicht genutzt werden. Stattdessen ist eine gepufferte Lösung zu wählen, die mit der gewünschten Geschwindigkeit auf dem FPGA in Echtzeit beschrieben und anschließend verlustfrei in größeren Datenblöcken übertragen wird. Hierzu können sogenannte DMAs (*engl. Direct Memory Access*) in LabView genutzt werden. Hierbei ist wichtig, dass die Puffertiefe ausreichend groß dimensioniert wird, sodass kein Datenpaket vor dem Versand und dem anschließenden bestätigten Empfang überschrieben wird. Abbildung 7.24 zeigt die Histogramme über die Kommunikation der beiden realisierten DMA-Kanäle, die eine Puffer-Tiefe von 32.000 auf dem

FPGA besitzen und jeweils in Speichern von 68.000 Werten auf dem PC-System gepuffert werden. Die Übertragung wird in einem Intervall von 5 ms vom PC angefragt. Sind mehr als 3.400 Elemente auf dem FPGA gespeichert, so wird die Übertragung ausgeführt.

Anhand von Abbildung 7.24 ist zu erkennen, dass die Datenübertragung deutlich unterhalb der Puffer-Limitierungen vollzogen wird. Die 5 ms Abfrage-Intervallzeit der Implementation kann nicht eingehalten werden. Dies ist auf dem PC-System zu erwarten, überdies umfasst ein einzelner Datenpunkt jeweils 34 Einzelwerte, die alle 100 μs auf dem FPGA geschrieben werden. Hierbei werden 32 Messwerte mit zwei zusätzlichen Zeitstempeln versehen, um eine zeitliche Zuordnung der gepufferten Daten vollziehen zu können. Diese Zeitstempel sind in Abbildung 7.25, ausgehend vom jeweiligen Quellsystem, dargestellt. Auf dem PC wird der Zeitstempel t_{PC} im Intervall der FPGA-Parametrisierungsschleife erstellt, die bei 100 ms voreingestellt ist, während t_{FPGA} auf dem FPGA direkt bei der Erstellung der Datenpakete für den DMA gebildet wird. Grundsätzlich werden beide Timer mit 32 Bit Genauigkeit gebildet, auf dem PC auf Basis von Millisekunden, auf dem FPGA auf Basis von Mikrosekunden. Der unterschiedliche Bereich entsteht durch die Bitanzahl der beiden verwendeten DMA-Kanäle. So werden die Daten in einer Festkomma-Notation mit 26 Bit bzw. 20 Bit übertragen, dies entspricht der internen Digitalisierung der verwendeten FPGA-Analogschnittstellen für die Ein- und Ausgabe.

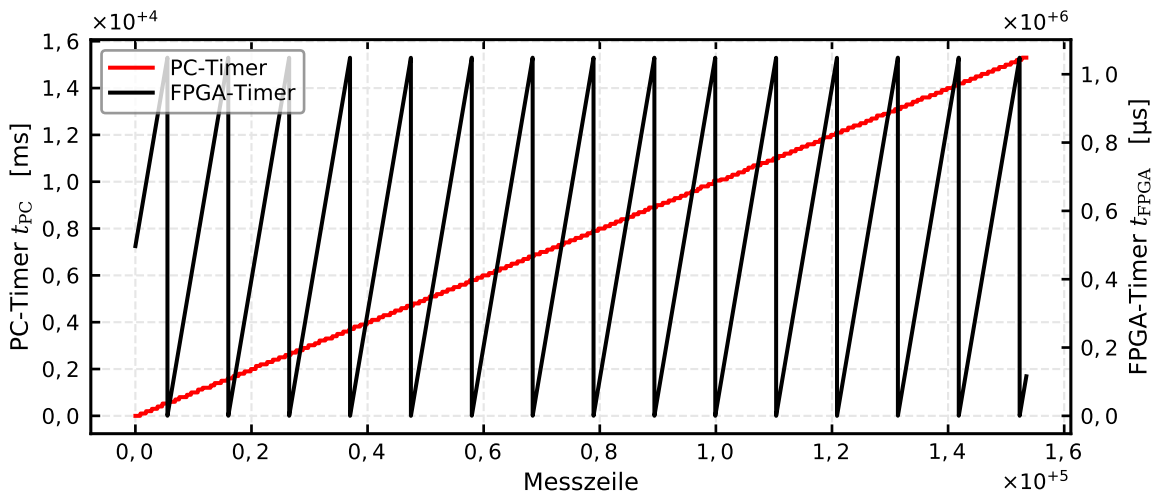


Abbildung 7.25.: Vergleich von FPGA-basiertem Hardware- und PC-Timing

Bereits anhand von Abbildung 7.25 ist zu erkennen, dass der PC-basierte Timer einer leichten Fluktuation unterliegt. Dieser Wert wird an den FPGA übertragen und dort in beide DMA-Kanäle geschrieben. Aufgrund der zusätzlichen Varianz in der Netzwerkübertragung ist auf dem FPGA eine gegenüber dem PC erhöhte Streuung zu erwarten, die in Abbildung 7.26 dargestellt ist. Hierbei ist eine annähernd symmetrische Struktur zu beobachten, da bei einer Verzögerung die nächste Ausführung zu einem früheren Zeitpunkt erfolgt, sodass im Mittel das Timing eingehalten werden kann. Dies liegt in dem verwendeten Timing-Modul von LabView begründet, das die Ausführung mindestens bis zum nächsten Vielfachen der Intervallzeit verzögert. Die hier erkennbare Fluktuation stellt die Unsicherheit bei der zeitlichen Zuordnung der über das PC-System generierten Messwerte zu den FPGA-Messwerten dar.

Das FPGA-Timing hingegen ist in Abbildung 7.27 dargestellt und zeigt für die exemplarisch gewählte Zeit von 15 s keinerlei durch das eingesetzte System messbaren Fluktuationen im μs -Bereich. Die Daten sind über die oben beschriebenen DMA-Kanäle auf den PC übertragen und dort in einer gesonderten Messdatei erfasst worden. Diese zusätzliche Messdatei mit hochauflö-

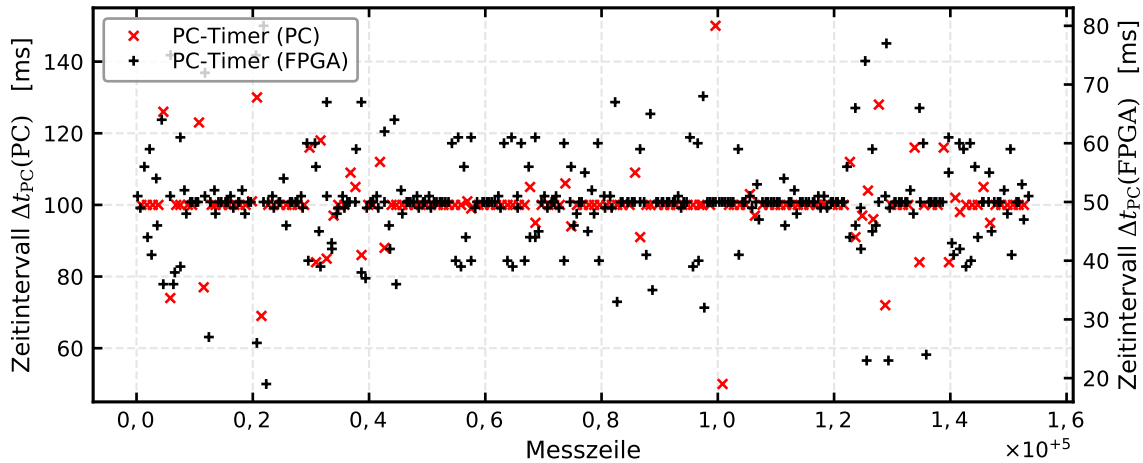


Abbildung 7.26.: Timing der PC-Zeitstempel auf FPGA und PC

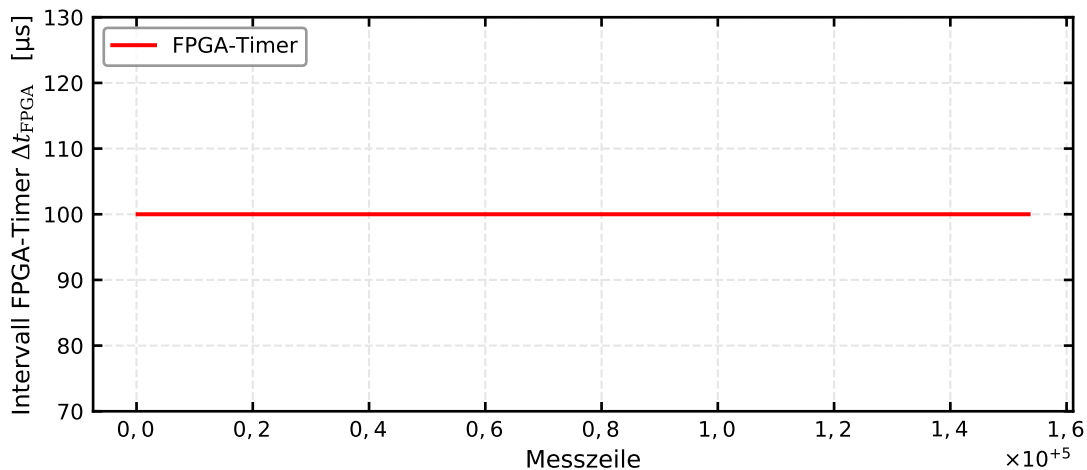


Abbildung 7.27.: FPGA-basiertes Hardware-Timingintervall in der FPGA-Messdatei

ten Messwerten vom FPGA kann in der PC-Software auch ereignisgesteuert bei Parameterwechseln erstellt werden. Da die Messdaten auf dem PC keinerlei Fluktuationen bei den Zeitabständen Δt_{FPGA} des Zeitstempels t_{FPGA} zeigen, kann verifiziert werden, dass alle vom FPGA erzeugten Daten verlustfrei aufgenommen werden können. Diese Datenerfassungsmethode stellt auch die Grundlage für die obigen FPGA-bezogenen Diagramme und Abbildung 7.11 dar.

7.3.3. Flexibilisierung der Messsteuerung

Das PC-Messprogramm dient neben der Datenaufzeichnung auch der automatisierten Steuerung des gesamten Versuchsablaufs. Ausgehend von dem in Abbildung 7.23 dargestellten Grundablauf des PC-Messprogramms wird die Steuerautomatik anhand von Abbildung 7.28 im Detail vorgestellt. Da es sich bei den zu steuernden Versuchsanordnungen um zeitliche Abläufe handelt, wird zunächst die aktuelle Zeit der Parametrierung analysiert und bei Bedarf ein Parameterwechsel über eine Triggervariable initialisiert. Soll die neue Parametrierung getriggert werden, so wird als erstes die Variationsreihenfolge gelesen, die im Benutzerinterface frei parametrierbar ist, sodass ein wählbarer Versuchsablauf entsteht. Hierbei werden die Parametervorgaben der

steuerbaren Größen von Anode, Heizung, O₂-Partialdruck und Anodenfrequenz in der gewählten Reihenfolge variiert, indem der jeweils nächste Wert eingestellt wird. Ist das Ende erreicht, so wird die nächste Größe iteriert, bis der Parameterzyklus abgeschlossen ist. Existieren weitere Parameterzyklen, so werden diese bearbeitet. Alternativ zur triggergesteuerten Variation können Parameterwechsel wahlweise auch durch einen Wechsel der Gasmischer-Parametrierung gesteuert werden. Auch ist die kontinuierliche Parameteränderung für Messungen des Typs CV (*engl. Cyclic Voltammetry*) möglich. Parallel wird die jeweilige Parameterzeit berechnet und der Stufenendbereich bestimmt, sodass diese Werte in die Messdatei geschrieben werden können. Hierzu wird der Status der Automatik fortlaufend in die Datenumgebung geschrieben.

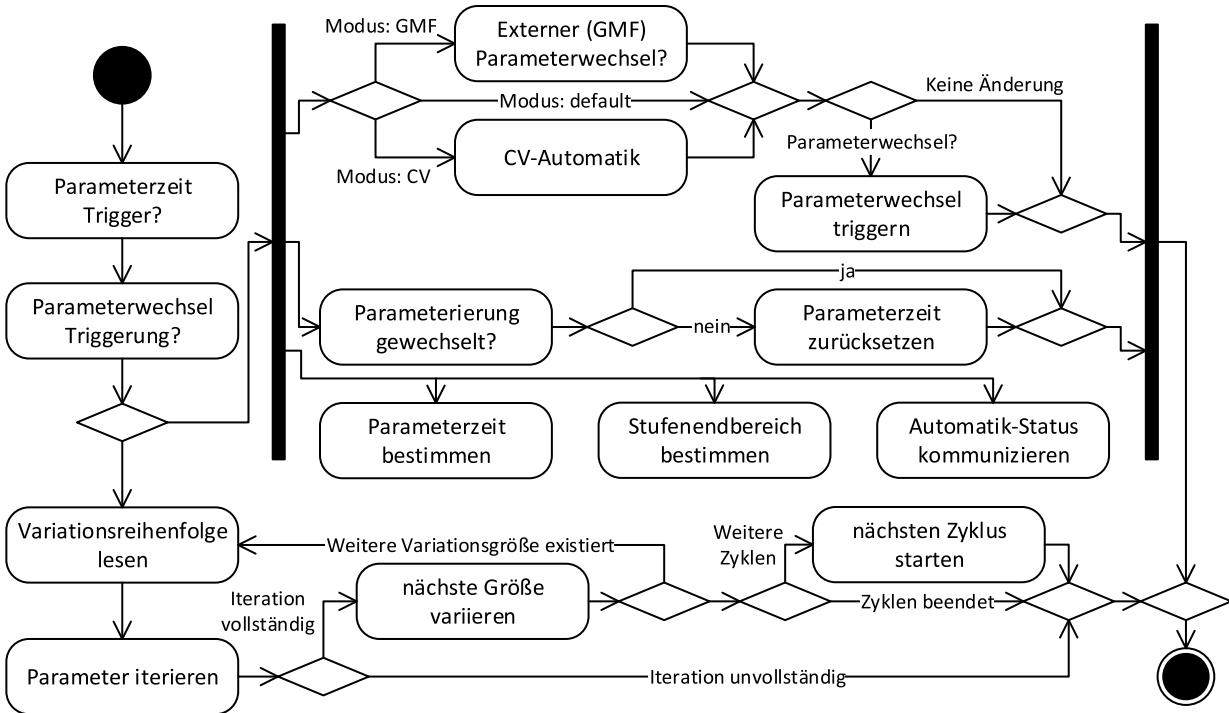


Abbildung 7.28.: Steuerautomatik zur Sensorparametrierung auf dem PC als UML-Diagramm

7.4. Verifikation und Kalibrierung der neuentwickelten Laborelektronik

Für die Nutzung der neuen modularen Laborelektronik als Messinstrument ist es essentiell, die Funktion der Datenerfassung zu kalibrieren und die Messwerte zu verifizieren. Zu diesem Zweck wurden während der Entwicklung der Software und der ersten Funktionstests zahlreiche manuelle Referenzmessungen mit Multimetern und Oszilloskopen durchgeführt. Da leichte Abweichungen der verwendeten Bauteile insbesondere bei der Verwendung von Analogspannungen als Signale zu erwarten waren, wurde zunächst für alle Messgrößen eine Offset-Korrektur vorgesehen. Diese ist inzwischen durch einen auf linearer Regression basierenden Ansatz ersetzt. Dementsprechend ergeben sich zwei Korrekturwerte, der Offset und die Steigung, die bestimmt werden müssen. Im Folgenden wird die hierauf basierende finale Kalibrierung erläutert.

7.4.1. Methodische Vorgehensweise zur Elektronikkalibrierung

Zur finalen Kalibrierung der Laborelektronik wurde ein Multimeter des Typs *Model 2100* von *Keithley Instruments Inc.* verwendet. Die Messdaten dieses Geräts wurden zur leichteren Analyse und Reproduzierbarkeit mithilfe der PC-Messsoftware erfasst, die folglich um einen Treiber zur USB-basierten Datenerfassung des Multimeters ergänzt wurde. Für realitätsnahe Referenzmessungen wurde zur Vermessung der Heizungs-Elektronik H_{20} anstelle eines Sensorelements ein Leistungswiderstand mit Kühlkörper eines nominalen Widerstands von $33\ \Omega$ verwendet. Bei der Heizungselektronik H_{50} hingegen wurde ein Widerstand von $330\ \Omega$ und für die Untersuchung der Elektrodenelektronik E_{O_2} $1\ \text{k}\Omega$ angeschlossen. Die Kabelanschlüsse des Multimeters wurden entsprechend der jeweiligen Messanordnungen für Spannung und Strom kontaktiert. Der exakte Wert des Widerstands wurde zwar bestimmt, ist aber für die Messungen nicht relevant, da der Widerstand lediglich einer elektrischen Last dient, die einen realistischen Betriebszustand approximiert. So wird lediglich das jeweilige Messsignal des Referenzgeräts genutzt und mit der Ausgabe der Laborelektronik verglichen. Zudem variierte der gemessene Widerstand der verwendeten Leistungswiderstände leicht in Abhängigkeit vom jeweiligen Versuchsaufbau, vermutlich aufgrund unterschiedlicher Leitungs- und Kontaktwiderstände der verwendeten Bananenstecker mit Krokodilklemmen sowie einer leicht fluktuierenden Labortemperatur (vgl. Abbildung 7.22).

Sowohl für die Referenzmessung von Spannung als auch Strom wurde grundsätzlich die Ausgangsspannung in einer Stufenfahrt variiert. Hieraus ergibt sich bei Analyse der Stufenenden, analog zum Vorgehen bei der Vermessung der Sensorkennlinie, eine annähernd lineare Ursprungskennlinie, die im Fall der Auftragung von Ausgangsspannung U_H zur gemessenen Spannung am Multimeter U_{real} nahezu die Identität ist. Bestimmt man aus dieser Messung die absoluten Abweichungen $\Delta I_{H(\text{real})}$ für den Heizstrom I_H und die relativen Fehler $\Delta\% I_{H(\text{real})}$, so ergeben sich die Ergebnisse aus Abbildung 7.29.

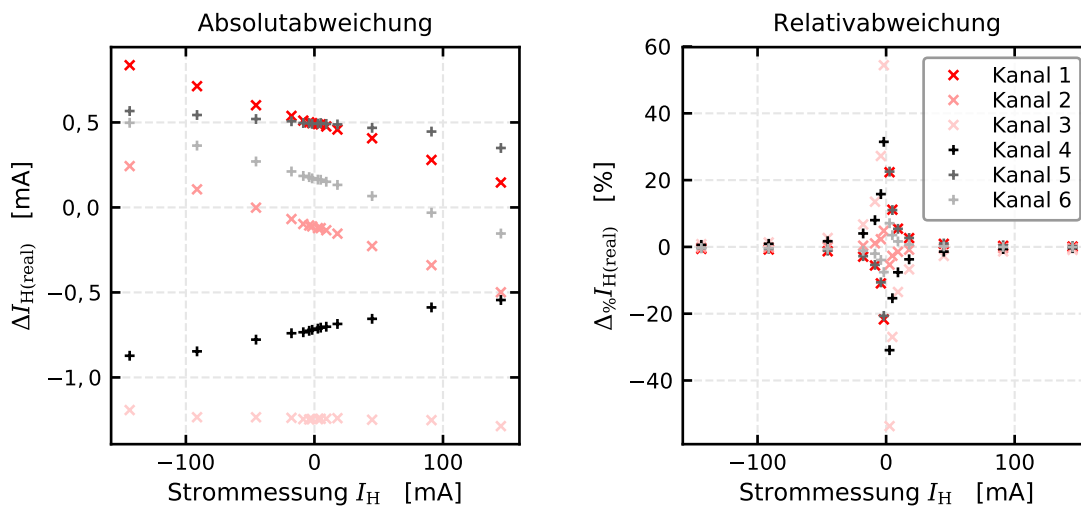


Abbildung 7.29.: Abweichungen der Strommessung I_H zum Referenzmessgerät (H_{50})

Der einfachste Schritt, die erkennbaren Fehler zu kompensieren, besteht in einer Offsetkorrektur, durch die sich die Relativfehler insbesondere bei kleinen Messwerten signifikant von ca. 60 % auf unter 0,8 % reduzieren. Ausgehend von Abbildung 7.29 bietet sich die Anwendung der linearen Regression zur Fehlerkorrektur an, indem der Fit der Residuen vom Messsignal abgezogen wird. Der Offset kann unmittelbar durch Subtraktion eliminiert werden, die Steigung hingegen multiplikativ, wobei die Berechnung wie in Abschnitt 7.2 zwischen FPGA und PC aufgeteilt ist.

7.4.2. Resultate der Kalibrierung der Heizungselektroniken

Wird die Kalibrierung mittels linearer Regression für den Heizstrom I_H der Elektronik H_{50} ausgeführt, so ergeben sich die in Abbildung 7.30 dargestellten Residuen. Hierbei handelt es sich um eine Reproduktion der zuvor ausgeführten Kalibrierungsmessung mit einprogrammierten Korrekturparametern zwecks Validierung. Die Relativfehler betragen für die Kanäle der Elektronik unter 0,5 mA nahe 0 % und sind bei höheren Strömen deutlich geringer als 0,1 %. Es verbleibt kein weiterer systematischer Fehler, der eine zusätzliche Korrektur ermöglichen würde. Die kompletten durch diese Kalibrierung ermittelten Regressionsparameter sind in den Tabellen A.4 und A.6 im Anhang aufgelistet.

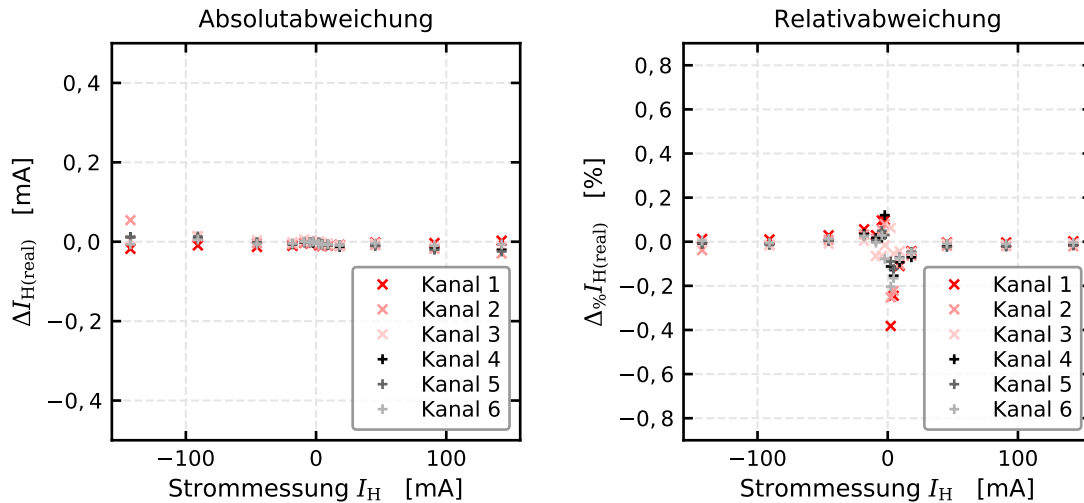
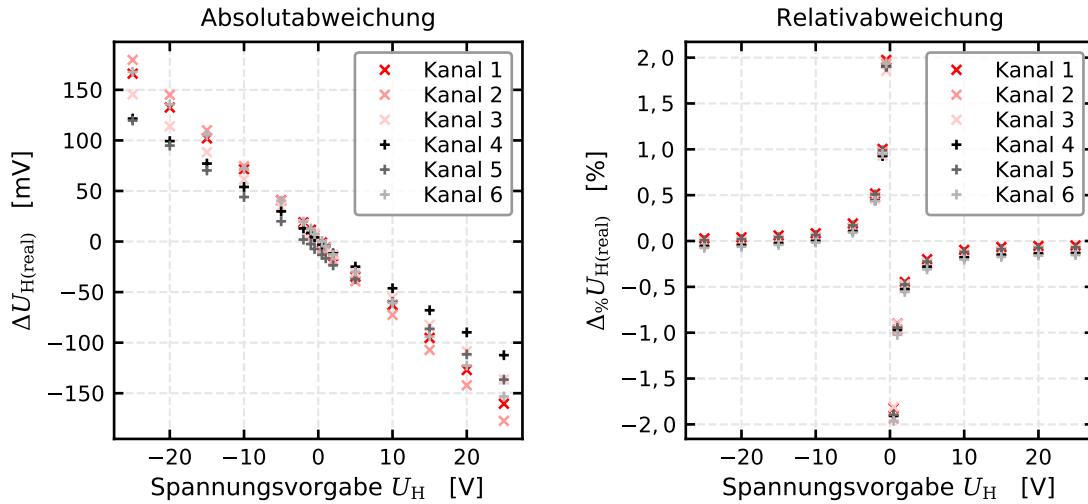
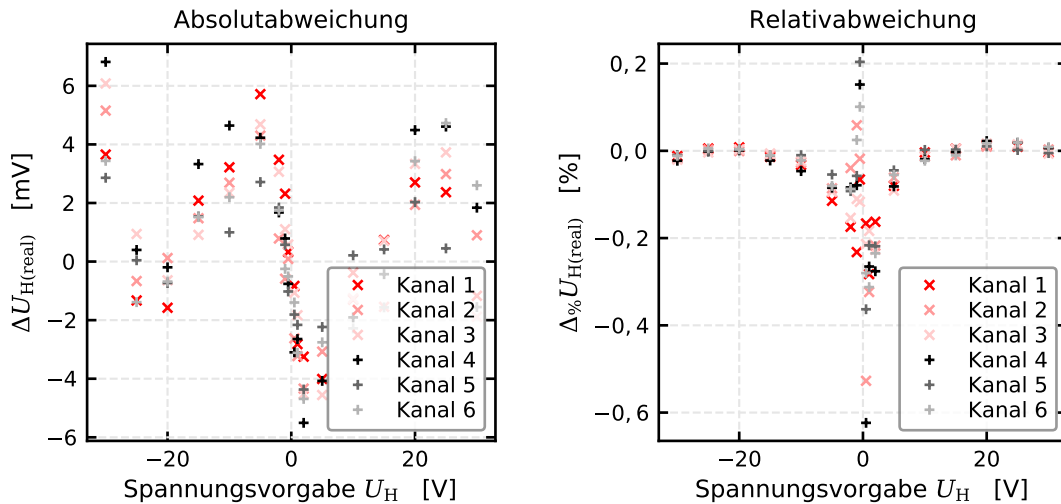


Abbildung 7.30.: Restabweichungen von I_H nach der Regressionskorrektur (H_{50})

Die Korrektur für den Heizstrom I_H erfolgte erst nach der Korrektur des Ausgabewerts der Heizspannung U_H , die im unkorrigierten Zustand in Abbildung 7.31 dargestellt ist. Die Absolutfehler zeigen hier einen deutlich schwächeren Offset, weshalb zunächst der Heizstrom I_H zwecks einer klareren Illustration dokumentiert ist. Auch die relativen Fehler sind bei der Spannungsabgabe mit unter 2 % vergleichsweise gering. Die Güte des Ausgabesignals hinsichtlich des quantitativen Spannungswerts lässt sich jedoch auch hier noch weiter steigern. So lässt Abbildung 7.32 eine Verbesserung des Relativfehlers durch die Regressionskorrektur um etwa den Faktor 10 erkennen.

Im Vergleich zu den Fehlern der Ausgabespannung U_H in Abbildung 7.32 ist bei der Spannungsmessung U_{4L} in Abbildung 7.33 eine deutlich geringere Restunsicherheit festzustellen. Für die Messanordnung ist es von Vorteil, dass die Spannungsmessung U_{4L} präziser ist als die Spannungsausgabe U_H , da der Messwert für die Berechnung des Heißwiderstands R_H Verwendung findet. Die Quantifizierbarkeit der Spannungsausgabe ist hingegen irrelevant. Allen Korrekturen ist gemein, dass die einzelnen Sensorkanäle zwar unterschiedliche Korrekturwerte benötigen, jedoch nach der Kalibrierung über ein vergleichbares Restfehlerniveau verfügen. Neben der Korrektur der Heizungselektronik H_{50} wurde dieses Verfahren auch auf die andere modulare Heizungselektronik H_{20} angewandt, die Diagramme hierzu finden sich im Anhang als Abbildungen A.6, A.7 und A.8.

Eine vergleichende Darstellung der Restfehler für beide Heizungselektroniken findet sich in Tabelle 7.8. Die hier aufgelisteten Werte sind die Beträge der maximalen Absolutfehler, die während der Kalibrierung ermittelt wurden. Dieses Vorgehen dient als konservative Abschätzung des Fehlers nach der Kalibrierung anstelle einer Anwendung der Standardabweichung. Abbildung 7.34 zeigt exemplarisch die Histogramme der Restfehler von U_H zusammen mit den angepassten Normal-


 Abbildung 7.31.: Abweichungen von U_H zum Referenzmessgerät (H_{50})

 Abbildung 7.32.: Restabweichungen von U_H nach der Regressionskorrektur (H_{50})

verteilungen. Angesichts der relativ geringen Anzahl von Datenpunkten ist zu erwarten, dass eine Normalverteilung nur unzureichend dargestellt werden kann, jedoch handelt es sich bei dem hier gewählten Datensatz um die einer Normalverteilung ähnlichsten Fehlerbilder. Die anderen Fehlerverteilungen zeigen deutlich weniger klare Verteilungsbilder, da die Größe der Fehler im Bereich der Diskretisierungsfehler der 16-Bit-Digitalisierung mit Vorzeichen liegen. Dass die angepassten Verteilungsfunktionen nicht exakt um Null zentriert sind, liegt an einer leichten Fluktuation durch den Neuaufbau der Versuchsanordnung nach der ursprünglichen Kalibrierungsmessung.

Werden die durchgeführten Korrekturen benutzt, um Widerstände über die Messung von Strom und Spannung zu bestimmen, so erhält man das in Abbildung 7.35 gezeigte Ergebnis. Die verwendeten Widerstände werden von der Heizungselektronik H_{20} zuverlässig mit geringer Variation bestimmt. Bei der Heizungselektronik H_{50} ergibt sich hingegen eine Streubreite der Mittelwerte von ca. 0,3%. Aufgrund der leichten Temperaturschwankungen im Labor wäre ein Einfluss denkbar, da diese Messwerte nacheinander in einer Messserie aufgenommen wurden. Diese Hypothese konnte jedoch eindeutig widerlegt werden. Grundsätzlich gilt es für die Bestimmung des Widerstands über die Berechnung mittels Messung von Strom und Spannung festzuhalten, dass die Fehlerfortpflanzung gültig ist und die Messunsicherheit somit multiplikativ zunimmt.

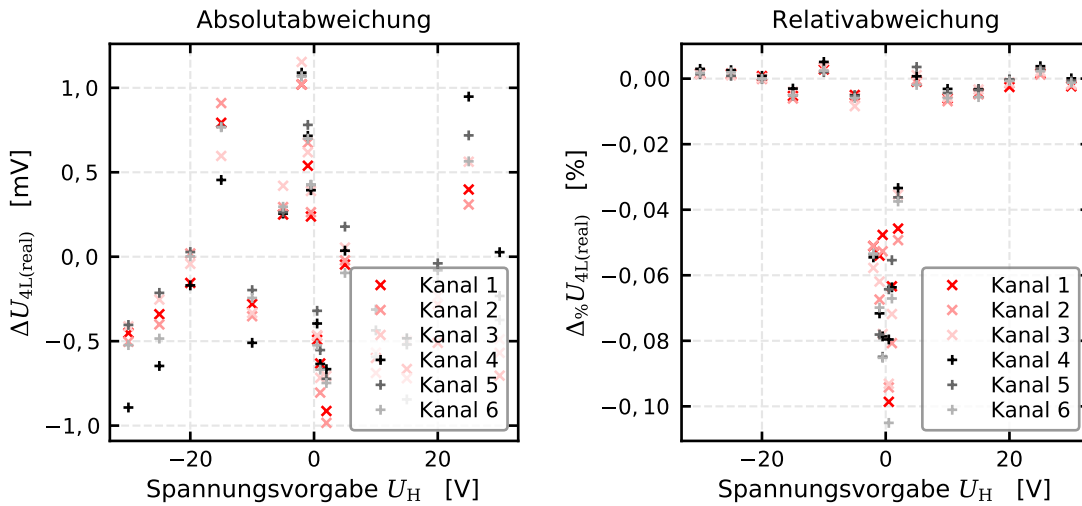


Abbildung 7.33.: Restabweichungen von U_{4L} nach der Regressionskorrektur (H_{50})

Kanal	H_{20}			H_{50}		
	$\Delta U_{H(\text{real})}$ [mV]	$\Delta U_{4L(\text{real})}$ [mV]	$\Delta I_{H(\text{real})}$ [mA]	$\Delta U_{H(\text{real})}$ [mV]	$\Delta U_{4L(\text{real})}$ [mV]	$\Delta I_{H(\text{real})}$ [mA]
1	1,793	0,698	0,071	5,716	1,020	0,018
2	2,051	0,733	0,126	5,155	1,020	0,054
3	2,352	0,661	0,067	6,080	1,153	0,015
4	2,313	0,563	0,074	6,817	1,090	0,020
5	1,170	0,639	0,111	4,368	1,072	0,025
6	2,208	0,623	0,067	4,728	1,066	0,010

Tabelle 7.8.: Maximale verbleibende Absolutfehler nach der Regressionskorrektur

7.4.3. Resultate der Kalibrierung des Elektroden-Moduls

Neben der Kalibrierung der Heizungssignale ist es von besonderer Relevanz, auch die Elektroden-Elektronik E_{O_2} zu überprüfen und zu korrigieren. Das Vorgehen entspricht der Korrektur der Heizungselektroniken. Abbildung 7.36 zeigt das Resultat der Kalibrierung der Anodenspannung U_A mithilfe der linearen Regression über das Referenz-Multimeter. Wie auch bei den Heizungskorrekturen ist bei den verbleibenden Fehlern keine Systematik zu erkennen. Die Relativfehler sind auch hier bei den kleinsten wählbaren Parametern am höchsten, überschreiten bei den dargestellten Parametrierungen nahe 0 jedoch auch hier nicht die 1%-Marke. Die niedrigsten hier dargestellten Vorgabewerte entsprechen 20 mV, daher handelt es sich um einen Fehler von 100 ppm bezogen auf den Endwert von 2 V. Gemessen am Maximum und der verwendeten 16-Bit-Digitalisierung mit Vorzeichen, also 32.768 diskreten Werten je Vorzeichen, entspricht dieser Maximalfehler ca. 3 Skalenteilen.

Parallel zur Anodenspannung U_A wurde die Referenzspannung U_R korrigiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.37 dargestellt. Im Vergleich zum Ausgabesignal U_A sind die verbleibenden Fehler größer. Gemessen am Bereichsendwert ergibt sich somit ein Fehler von ca. 500 ppm. Wie auch bei den Kalibrierungen der Heizungselektroniken folgen die Fehler nicht einer Normalverteilung und die resultierenden Kalibrierparameter sind ebenfalls im Anhang als Abbildungen A.6, A.7 und A.8 aufgeführt. Die Kalibrierung des primären Messsignals und des Sensorstroms I_S ist in

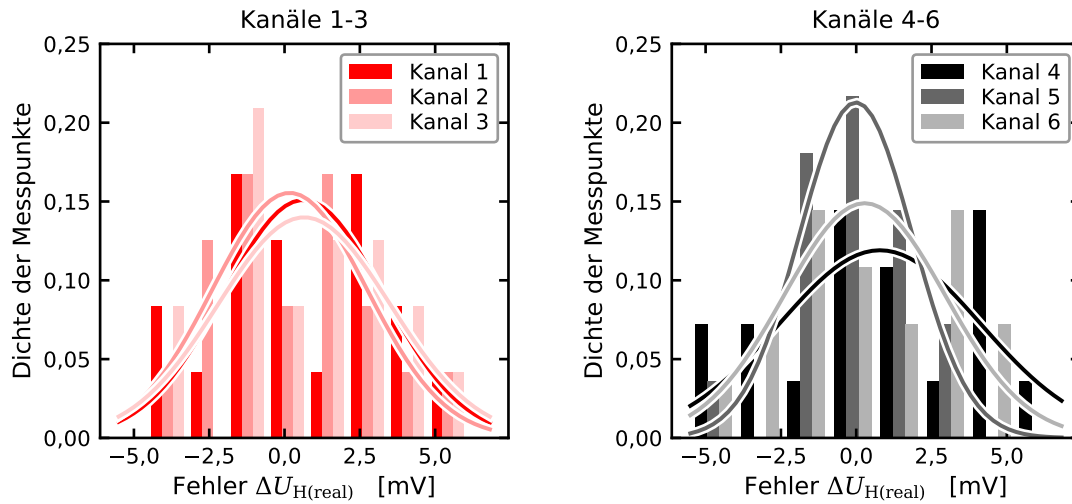


Abbildung 7.34.: Histogramm der Restfehler von U_H nach der Regressionskorrektur (H_{50})

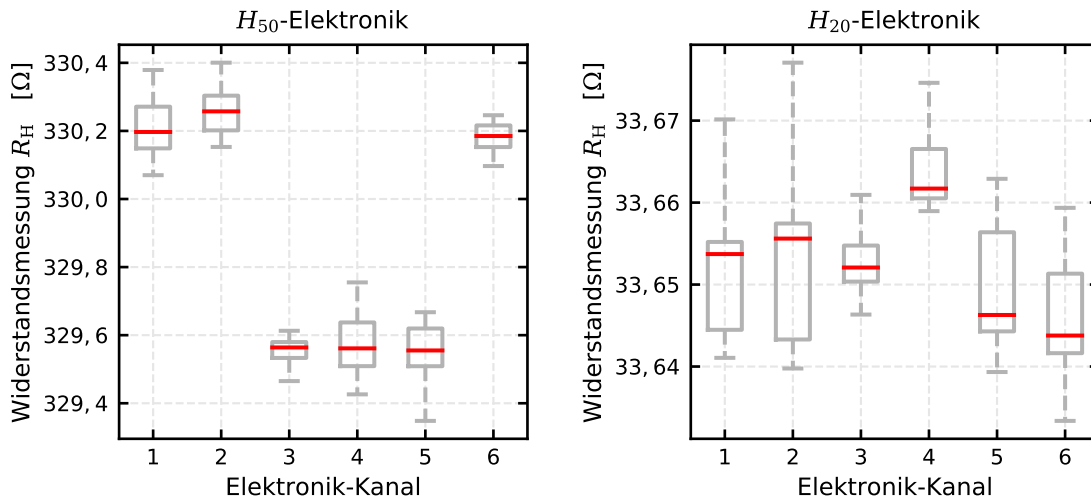


Abbildung 7.35.: Restabweichungen von R_H nach der Regressionskorrektur

Abbildung 7.38 für den Messbereich von 1 mA dargestellt. Auch hier liegt der verbleibende Fehler gemessen am Messbereichsendwert bei ca. 500 ppm.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Kalibrierung erfolgreich durchgeführt werden konnte, wobei die verbleibenden Fehler in den Bereich der unvermeidlichen Fehler aufgrund der Diskretisierung reduziert werden konnten. Da keine weitere Systematik in den Residuen zu erkennen ist, sind weitere Verbesserungen nicht mehr möglich. Die arithmetischen Fehlermittelwerte ergeben in den gewählten Darstellungen nicht exakt 0, da es sich um erfolgreich reproduzierte Messungen handelt. Bei den typischen Einsatzszenarien handelt es sich um Parametrierungen, die Werte hauptsächlich nahe der Mitte der jeweiligen Messbereichsgrenzen erwarten lassen. Somit ist mit Relativfehlern deutlich unter dem Promille-Bereich zu rechnen. Werden Messwerte an den unteren Bereichsgrenzen erzeugt, sind jedoch die erfassten absoluten Restunsicherheiten zu beachten.

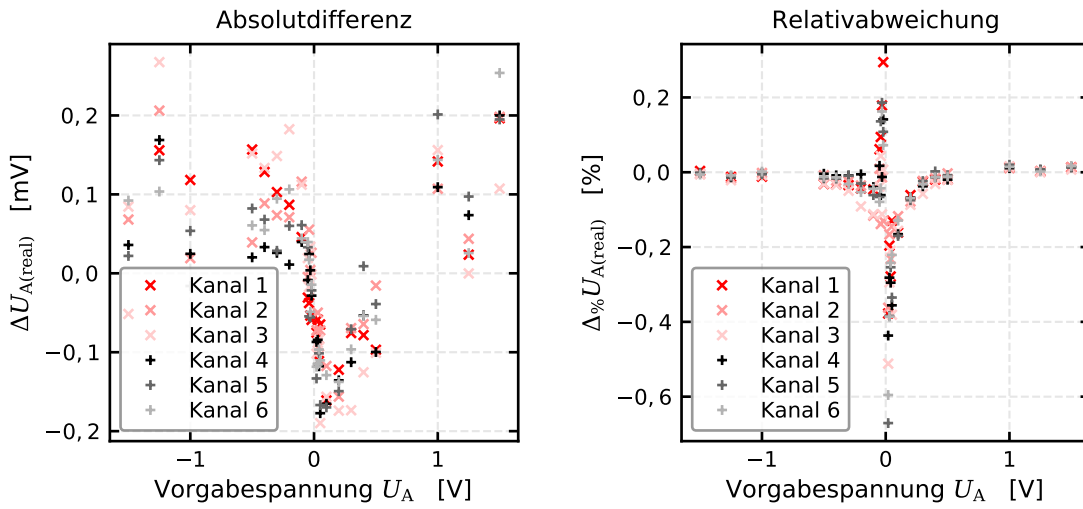


Abbildung 7.36.: Restabweichungen von U_A nach der Regressionskorrektur

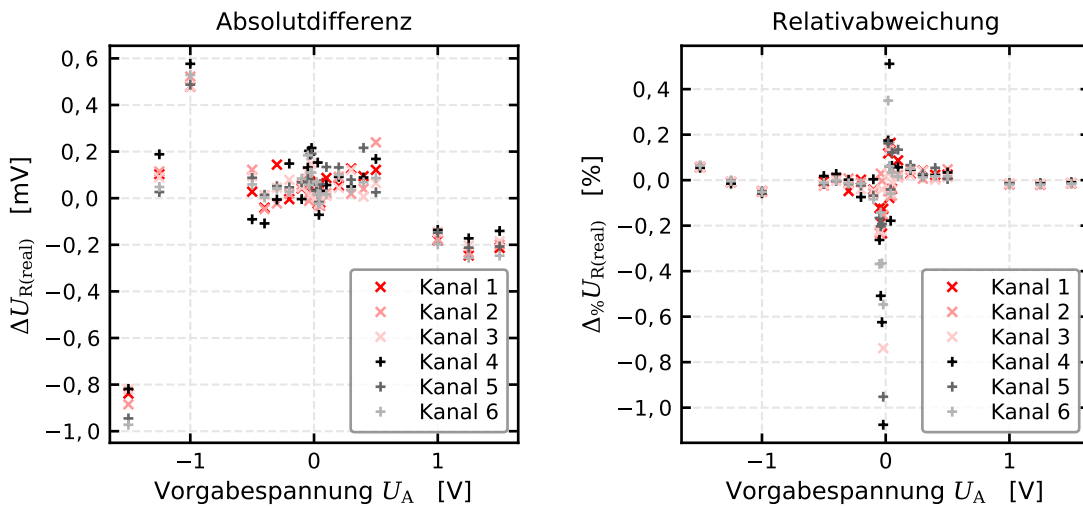


Abbildung 7.37.: Restabweichungen von U_R nach der Regressionskorrektur

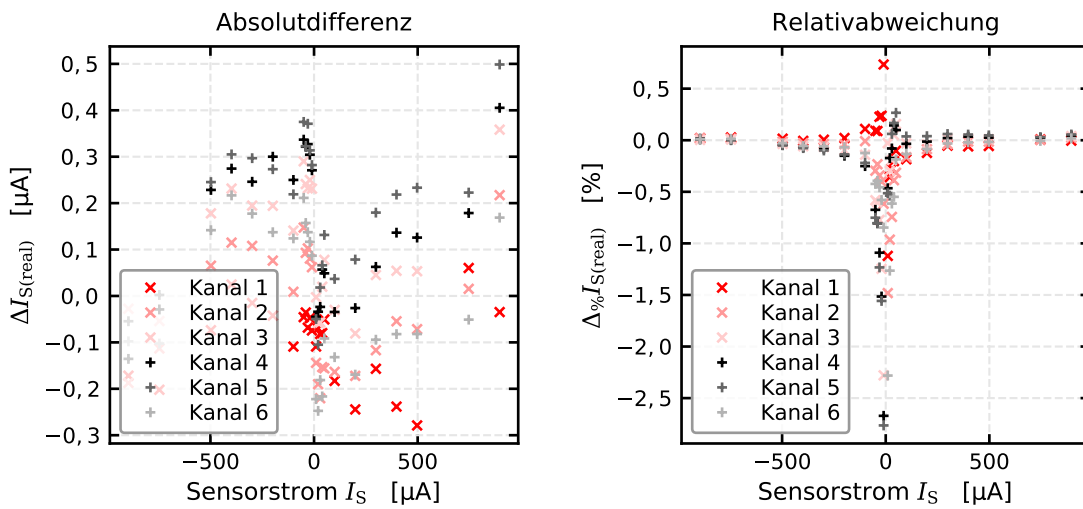


Abbildung 7.38.: Restabweichungen von I_S nach der Regressionskorrektur (Messbereich 1 mA)

8. Charakteristik der überarbeiteten Sensorprototypen

Basierend auf den Erkenntnissen der Messreihen an Bestandssensoren in Kapitel 5 sowie den Weiterentwicklungen der Versuchshardware und Messsoftware der Kapitel 6 und 7 werden nun die daraus resultierenden Vermessungen von verbesserten Sensoren diskutiert.

8.1. Stabilisierung von bestehenden Siebdruck-Sensoren

Zur Verbesserung der amperometrischen O₂-FES (*VacuSen*) wurden in Kapitel 5 erste Vorschläge gemacht. Da es bereits bei den älteren Sensorgenerationen vereinzelte signalstabile Sensorelemente gab, die sich durch die Anwesenheit einer zusätzlichen keramischen Schicht über der Kathode auszeichneten (vgl. Abschnitt 5.4), bietet sich eine Untersuchung an, die auf instabilen vorhandenen Elementen basiert und diese um eine geeignete Deckschicht ergänzt.

8.1.1. Sensorstabilisierung durch eine Elektrodendeckschicht

Zur Untersuchung des Einflusses einer zusätzlichen Elektrodendeckschicht auf die Signalstabilität wurde die Sensorcharge VS_{IC}^{DS} verwendet, die noch nicht vereinzelt war und somit mit einer zusätzlichen Siebdruckschicht versehen werden konnte. Als Referenzelemente gleicher Art kann die Sensorcharge VS_{IC} verwendet werden. Es handelt sich um die ursprünglichen kommerziellen Standardelemente des Typs *VacuSen*. Im Folgenden wird der Prozess an Charge VS_{IC}^{DS} diskutiert, die in Abbildung 8.1 dargestellt ist. Die Argumentation erfolgt an exemplarisch ausgewählten Sensorelementen, die qualitativ und quantitativ dem mittleren Verhalten der Grundgesamtheit entsprechen.

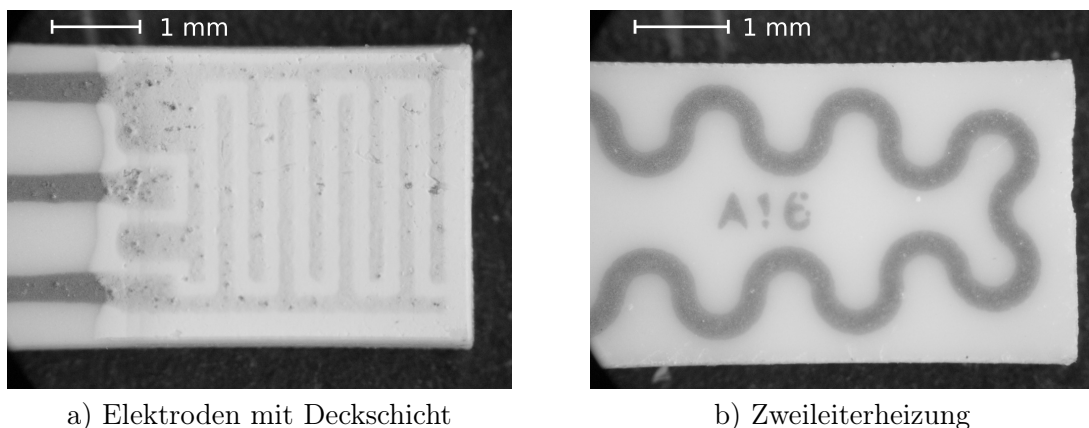


Abbildung 8.1.: Mikroskopaufnahmen eines *VacuSen* der Charge VS_{IC}^{DS} mit zusätzlicher Deckschicht

So verfügt diese Sensorcharge wie alle weiteren Bestandssensoren über die Zweileiterheizung und die rechteckige Basisgeometrie der Elektroden, die mit einer zusätzlichen Siebdruck-Deckschicht aus Al_2O_3 und ca. 5 %_m Massenanteil CeO als Haftvermittler bedruckt und anschließend gesintert wurde. Die Messungen dieser Sensorelemente mittels Druckstufenfahrten (vgl. Abschnitt 5.2) zeigten eine gegenüber den älteren Elementen signifikant gesteigerte Signalstabilität. Abbildung 8.2 zeigt die Kennlinienverschiebung eines repräsentativen Sensorelements $VS_{IC}^{DS} 1$ innerhalb einer Langzeitmessung über 575 h Messdauer (t_M) bei einer konstanten Anodenspannung $U_A = 300 \text{ mV}$ und einem Temperaturfaktor $TF = 3,4$. Die Kennlinie ist hierbei erkennbar nichtlinear und besitzt in der doppelt-logarithmischen Darstellung noch eine Krümmung, sodass der Signalhub bei höheren O_2 -Partialdrücken p_{O_2} abnimmt. Die beiden Kennlinienfits des Typs $p_{\text{O}_2} = m \cdot I_S^b$ für den Messanfang (Fit_A) sowie für das Messende (Fit_E) zeigen nur geringfügige Unterschiede.

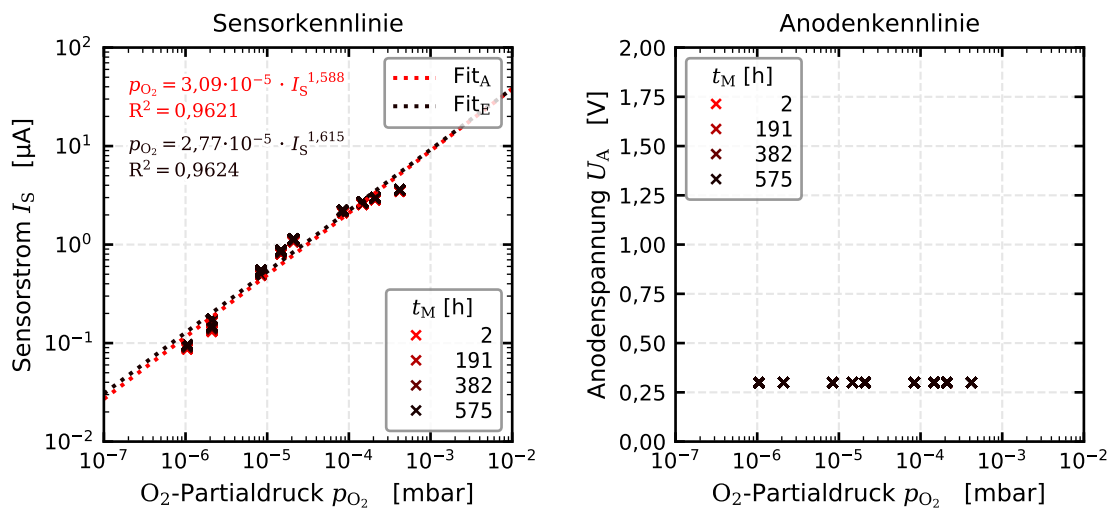


Abbildung 8.2.: Zeitlich stabiles Sensorsignal bei $TF = 3,4$ und $U_A = 300 \text{ mV}$ ($VS_{IC}^{DS} 1$)

Zur besseren Quantifizierung der Sensordrift wird das druckspezifisch normierte Sensorsignal \hat{I}_S im Zeitverlauf bezogen auf den ersten vollständigen Messzyklus gebildet und in Abbildung 8.3 zusammen mit der berechneten Drift für aufsteigende Druckstufen $p_{G \nearrow}$ der Druckstufenfahrt dargestellt. Hierbei werden zwei Angaben und Berechnungsmethoden in einer verkürzten Notation dargestellt. Einerseits wird im unteren Diagrammbereich die absolute Signaldrift Δ_A aufgeführt, die die mittlere absolute Signaländerung in einer linearen Modellierung zwischen Beginn und Ende der Messung darstellt. Andererseits erfolgt die Angabe der relativen Signaldrift $\Delta_{\%}$ an der Oberseite des Diagramms für fortschreitende Relativänderungen ähnlich einer Halbwertszeit, also einer exponentiellen Modellierung. Die jeweilige Bezugsgröße dieser aus Platzgründen abgekürzten Notation referenziert den eingestellten Gesamtdruck p_G in mbar. Da auch der Zeitverlauf die farbkodierte Druckabhängigkeit der Sensordrift beinhaltet, ist zu erkennen, dass niedrige Drücke stärkeren Relativänderungen unterworfen sind.

Trägt man die Relativdrift über dem O_2 -Partialdruck p_{O_2} für die in dieser Langzeitmessung erfassten Sensoren auf, so ergibt sich der in Abbildung 8.4 dargestellte Verlauf. Es zeigt sich, dass in dieser Langzeitmessung alle vier funktionsfähigen Sensoren über relativ stabile Sensorkennlinien mit relativen Signaldrifts unter $0,2\%/h$ verfügen. Die weiteren drei Sensoren der Charge VS_{IC}^{DS} dieser Messung zeigten aufgrund von Ausfällen der Elektronik, bzw. der Sensorelemente, in Form eines Heizungsversagens keine Messsignale. Hierbei handelt es sich um Messreihen, die am Versuchsaufbau V_{160} mit den über CAN-Bus angebotenen VacuTronic-Sensorelektroniken durchgeführt wurden.

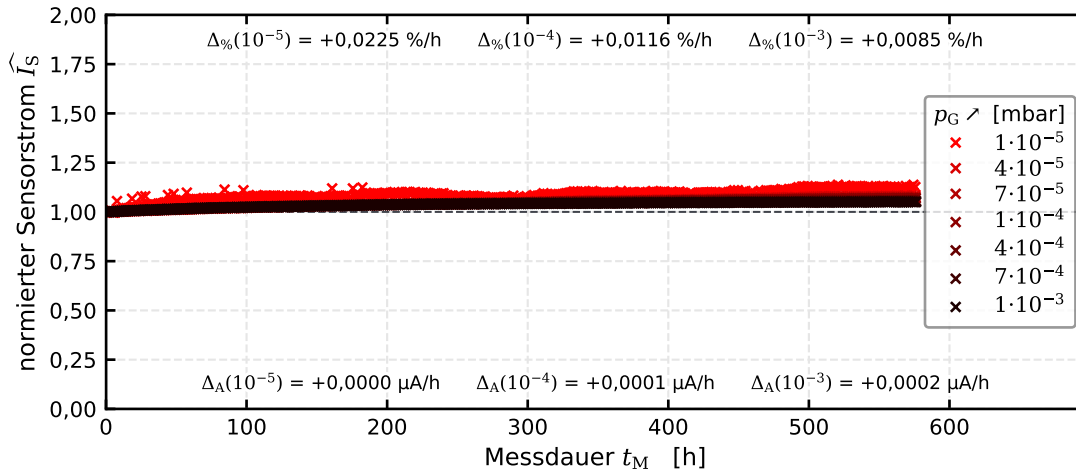


Abbildung 8.3.: Zeitlich stabiles Sensorsignal bei $TF = 3,4$ in einer Langzeitmessung ($VS_{IC}^{DS} 1$)

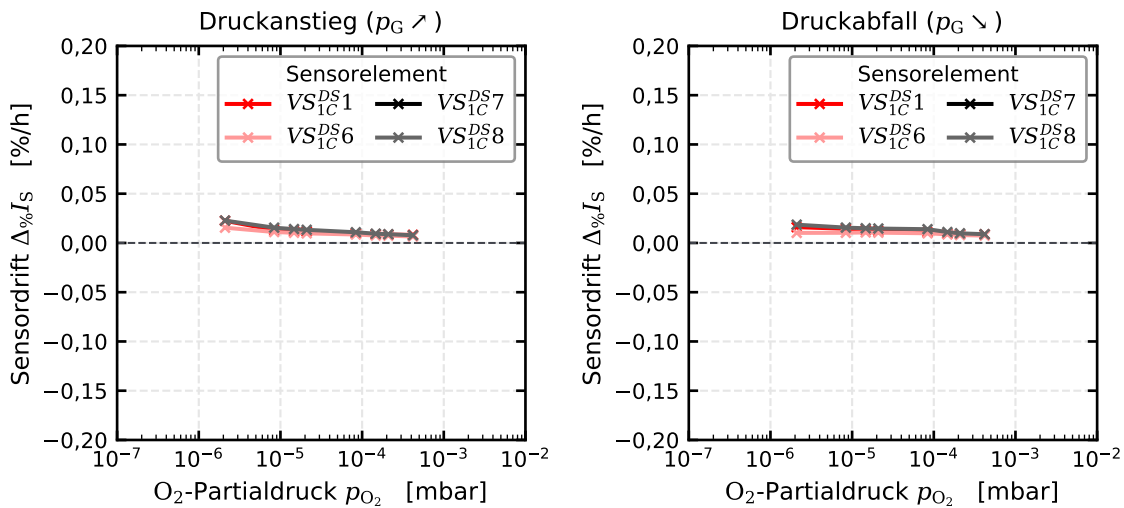


Abbildung 8.4.: Sensordrift der Sensorcharge VS_{IC}^{DS} einer Langzeitmessung bei $TF = 3,4$

Neben dem Betrieb mit einer festen Anodenspannung $U_A = 300 \text{ mV}$ wurde zudem noch die Referenzregelung auf $U_R = 300 \text{ mV}$ erprobt, die in Abbildung 8.5 dargestellt ist. Auch hier lassen sich über eine Messdauer von ca. 67 h keine größeren systematischen Signaldrifts feststellen. Die Kennlinienfits liegen dementsprechend mit sehr hoher Übereinstimmung übereinander. Zudem fällt auf, dass das Bestimmtheitsmaß mit jeweils 0,9995 besonders hoch ist, da diese Kennlinie nicht zu höheren Drücken abflacht und durch das gegebene Modell (vgl. Gleichung 5.1) besonders gut approximiert werden kann. Dieses Verhalten liegt in der angelegten Anodenspannung U_A begründet, die im Vergleich zur Messung aus Abbildung 8.2 höhere Werte erzielt, sodass der hier fließende O_2^- -Ionenstrom nicht durch die Pumpspannung begrenzt wird, sondern nur durch die Andiffusion von O_2 an die Dreiphasengrenze (vgl. Abschnitt 3.2.4). Dieses wird zudem durch die Fits gestützt, da die Exponenten nur geringe Abweichungen von 1 besitzen. Des weiteren bleibt die Kennlinie der Anodenspannung in Abhängigkeit vom O_2 -Partialdruck p_{O_2} relativ stabil. Diese Darstellung ist exemplarisch und besitzt auch für die anderen untersuchten Sensorelemente Gültigkeit. So sind die in Charge VS_{IC}^{DS} untersuchten Sensorelemente mit einer sehr geringen Drift von typischerweise unter $0,1 \text{ \%}/\text{h}$ als stabil zu bewerten, unabhängig von der Elektrodenbetriebsweise in Form einer Anodensteuerung oder Referenzregelung.

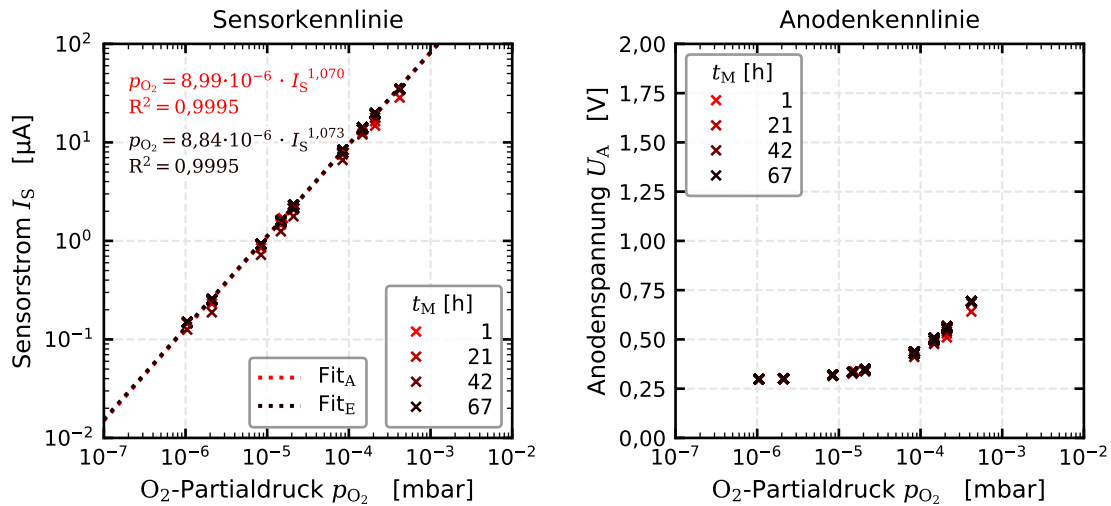
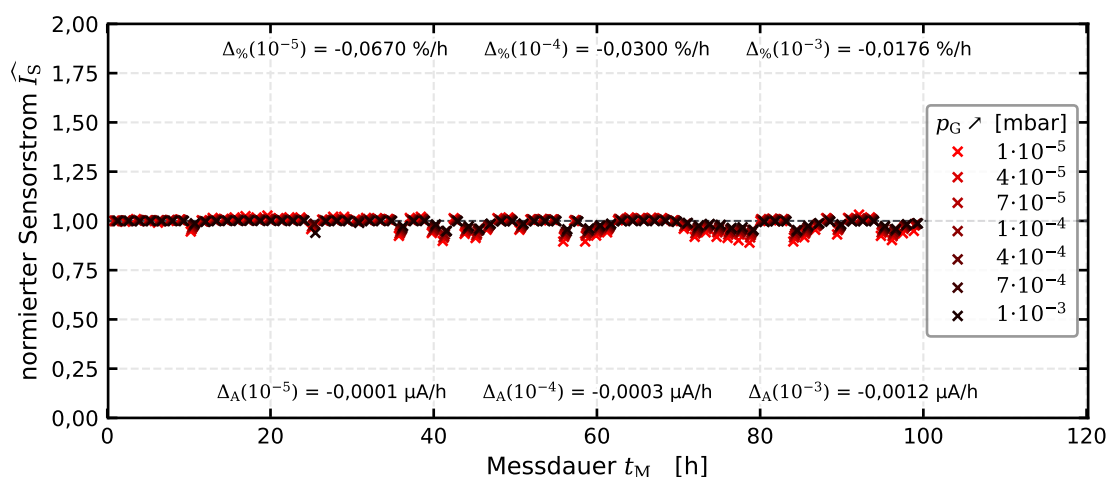
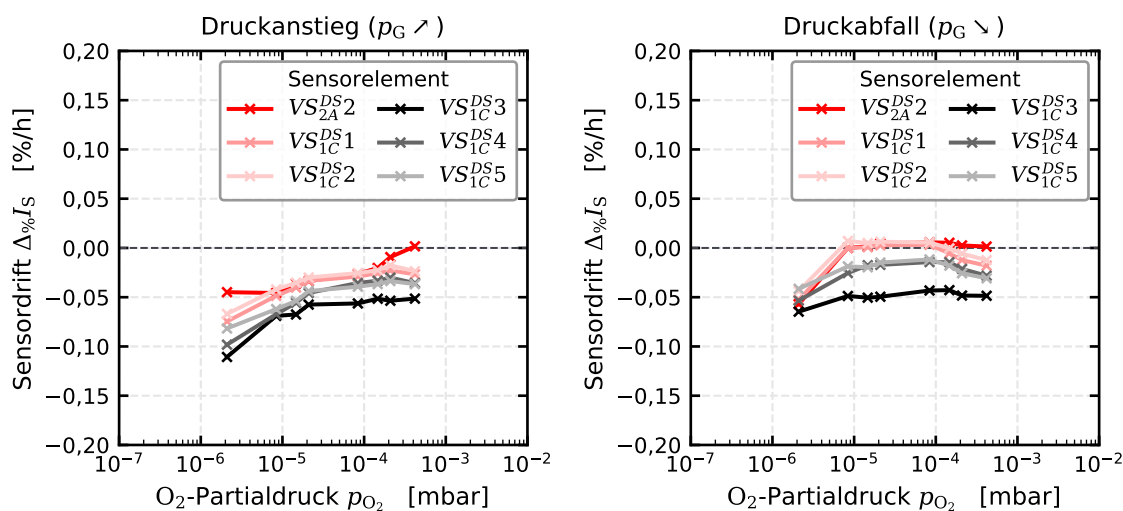


Abbildung 8.5.: Zeitlich stabiles Sensorsignal ($VS_{IC}^{DS} 1$) bei $TF = 3,4$ und Referenzspannung $U_R = 300 \text{ mV}$

Hinsichtlich der Temperatur erweist sich diese Charge als driftunempfindlich. So wurden auch bei Temperaturfaktoren von $TF = 2,7$ und $TF = 3,0$ keine signifikanten Änderungen an der Signalstabilität erzielt. Abbildung 8.6 zeigt exemplarisch das normierte Sensorsignal \hat{I}_S von Sensor $VS_{IC}^{DS} 2$ im Zeitverlauf. Es sind zahlreiche kurzzeitige Störungen zu erkennen, die von einzelnen Punkten bis zu Punktscharen reichen. Diese Abweichungen sind synchron bei allen in dieser Messung untersuchten Sensorelementen zu finden, sodass von einem systematischen Fehler des Messaufbaus auszugehen ist. Zieht man zusätzlich noch das Signal des Massenflussreglers hinzu, so erkennt man, dass auch der Massendurchfluss in ähnlicher Weise abweicht. Der Massendurchfluss korreliert in einem weiten Druckbereich gut mit dem Gesamtdruck (vgl. Abbildung 6.4), sodass ein Messfehler beim Manometer gefolgert werden kann. Dieses individuelle Manometer des Typs Atmion (vgl. Abschnitt 5.1.2) hat diese kurzzeitigen Abweichungen vom Grundniveau der Messung mit fortschreitendem Alter in häufigerer Frequenz gezeigt, bis dieses wegen Defekt ausgetauscht werden musste. Diese Störungen nehmen jedoch Einfluss auf die Bewertung der exakten Quantität der Sensordrift, da die Messdaten nicht gefiltert wurden. Dennoch lassen sich die Größenordnungen der Sensordrift auch bei gestörten Messreihen abschätzen und die in Abbildung 8.6 gezeigte Messreihe ist als nahezu stabil im Vergleich zu den Altsensoren zu bewerten.

Vergleicht man die Signaldrifts der in dieser Messung untersuchten Sensoren anhand von Abbildung 8.7, erkennt man, dass diese grundsätzlich ähnlich ausfallen und deutlich unter $0,2\%/h$ liegen. Zudem fällt auf, dass die Signaldrift eine leicht abweichende Charakteristik zwischen aufsteigenden Druckstufen $p_{G\uparrow}$ und absteigenden Druckstufen $p_{G\downarrow}$ besitzt, die geringere Drifts bei Druckabfall zeigt. Da das Referenz-Sensorelement $VS_{2A}^{DS} 2$ in dieser Messung ebenfalls charakterisiert wurde und ähnliche Driftgrößen besitzt, können die hier gezeigten Sensoren der Charge VS_{IC}^{DS} als ähnlich stabil bewertet werden, wobei das Sensorelement $VS_{2A}^{DS} 2$ jahrelang grundlegend mit $TF = 3,5$ und geregelter Referenzspannung $U_R = 300 \text{ mV}$ betrieben wurde.

Auch dieses Sensorelement ($VS_{IC}^{DS} 2$) ist bei einem Temperaturfaktor $TF = 3,4$ über ca. 68 h als stabil zu bewerten, wie Abbildung 8.8 zeigt. Auch hier sind wieder Störungen des Manometersignals anhand des dargestellten normierten Sensorsignals zu erkennen, zudem hat ein Ausreißer bei der Inbetriebnahme der Messung für den geringsten Solldruck von $p_{G_S} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ offenbar dazu geführt, dass dieses normierte Signal einen geringen Offset besitzt. Grundsätzlich sind in allen dargestellten Abbildungen die ersten ca. 3 h des Sensorbetriebs nicht dargestellt, da sich das


 Abbildung 8.6.: Zeitlich stabiles Sensorsignal bei $TF = 3,0$ ($VS_{IC}^{DS} 2$)

 Abbildung 8.7.: Sensordrift der Sensorcharge VS_{IC}^{DS} bei $TF = 3,0$

Gesamtsystem, wie in Abschnitt 8.1.2 gezeigt, zunächst thermisch stabilisieren muss. Zusätzlich konnte mit dieser Sensorcharge und Sensorelement $VS_{IC}^{DS} 2$ im Speziellen gezeigt werden, dass die Kennlinienstabilität auch unabhängig von der Einbausituation ist. Für die Sensorelemente stehen am Versuchsaufbau V_{160} grundsätzlich zwei mögliche Einbaupositionen zur Verfügung: ein freier, direkter Einbau an einem CF160-Flanschendeckel mit 10 Bohrungen für die ODU-Sensorbuchsen sowie verschiedene KF40-Flansche, an denen die Sensorelemente mit metallischen Hüllen (Aluminium / Edelstahl) montiert werden können. Diese Hüllen sind im Wesentlichen Rohre mit unterschiedlichen Durchmessern und Längen, die somit das Volumen in unmittelbarer Nachbarschaft zum Sensor definieren und hauptsächlich dem Schutz gegen Verschmutzung dienen. Abbildung 8.9 zeigt den klaren Einfluss auf die Heizleistung bei der Zweileiterheizung von Sensorelement ($VS_{IC}^{DS} 2$) für einen Temperaturfaktor $TF = 3,4$. Wie zu erwarten, ist die benötigte Heizleistungsaufnahme durch das verkleinerte Volumen aufgrund des relativ vergrößerten Raumwinkels für die Rückstrahlung der Wärmeenergie sowie die stärkere Rückkopplung durch Stöße der Gasmoleküle zwischen Sensor und Hülle signifikant um ca. 0,5 W verringert. Es ist zudem von einem verschobenen Temperaturprofil auszugehen, das sich auch in vereinfachten Simulationsrechnungen von [191] zeigt. Die Signaldrift blieb hiervon jedoch qualitativ wie quantitativ unbeeinflusst.

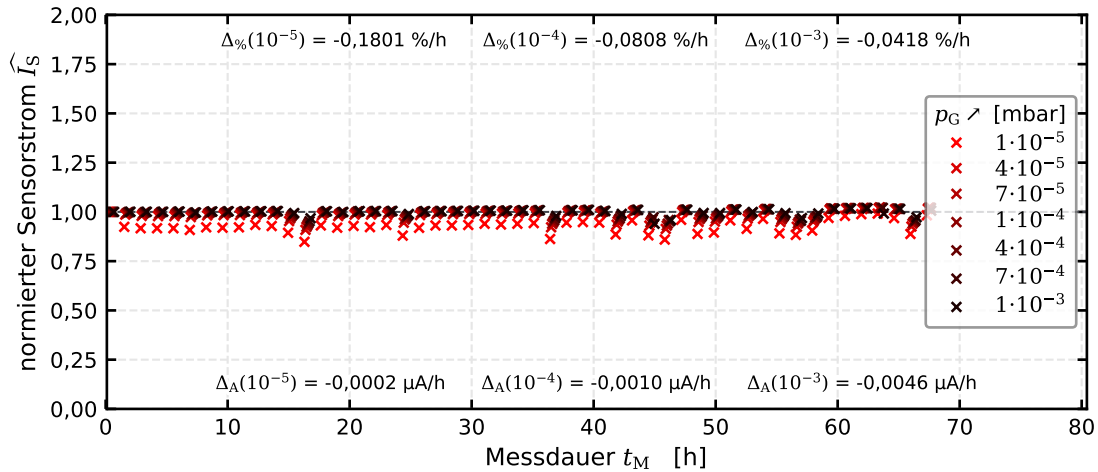


Abbildung 8.8.: Zeitlich stabiles Sensorsignal bei $TF = 3,4$ ($VS_{IC}^{DS} 2$)

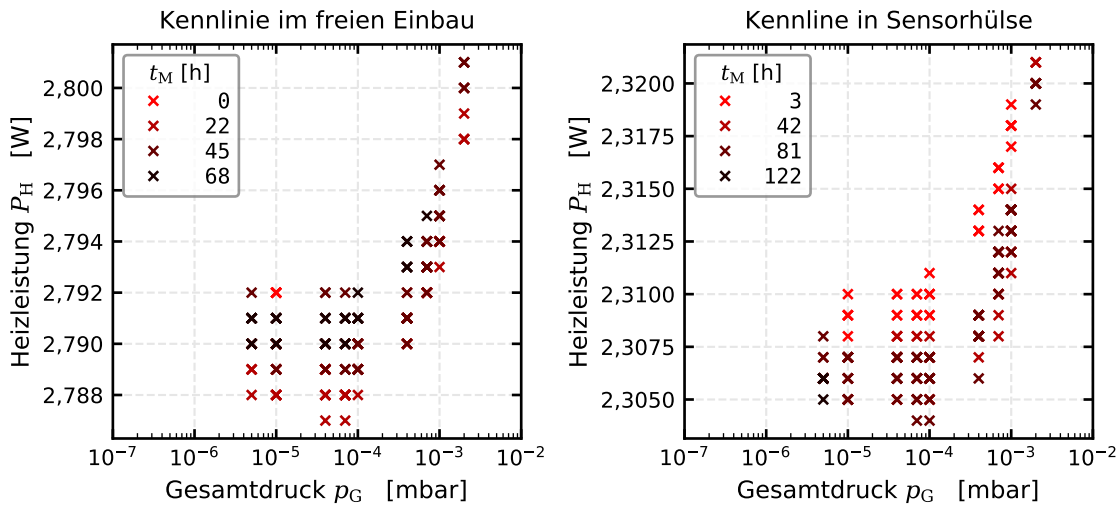


Abbildung 8.9.: Heizleistungsabhängigkeit von der Einbaulage bei $TF = 3,4$ ($VS_{IC}^{DS} 2$)

8.1.2. Einfluss des Aufheizens auf die Signalstabilität

Basierend auf den stabilisierten Sensorelementen aus Abschnitt 8.1.1 bietet es sich an, weitere Einflussfaktoren hinsichtlich einer zeitlichen Veränderung des Sensorsignals zu untersuchen. Insbesondere mögliche thermische Einflüsse erfordern für eine aussagekräftige Analyse, dass eine thermisch induzierte Sensordrift nicht signifikant von anderen Drifterscheinungen überlagert wird. Dies ist bei den in Abschnitt 8.1.1 gezeigten Sensorelementen prinzipiell gegeben. Bereits anhand von Abbildung 8.8 zeigt sich, dass für eine Bewertung einer Signaldrift der jeweilige Ausgangswert geeignet gewählt werden muss. Dies liegt insbesondere am Aufheizvorgang während der Sensorinbetriebnahme. So ist zu erwarten, dass sich das Temperaturprofil exponentiell asymptotisch einem Gleichgewichtszustand nähert, während der als Integral über die Fläche gemessene Widerstand, der über den Temperaturfaktor ein Maß für die Elektrolytttemperatur ist, konstant bleibt. Abbildung 8.10 zeigt die Kennlinien von Sensorstrom I_S und Heizleistung P_H über den Zeitverlauf einer Messung, die nach Erreichen des Soll-Temperaturfaktors $TF = 3,4$ gestartet wurde. Die Sensor Kennlinien zeigen eine leichte Verschiebung über den Messverlauf. Es ist jedoch klar zu erkennen, dass insbesondere die Kennlinie der Heizleistung zu Beginn der Messung starken Änderungen

unterworfen ist. Die Veränderung der Heizleistung im Zeitverlauf ist in Abbildung 8.11 dargestellt und lässt eine klare exponentielle Annäherung an die jeweiligen druckabhängigen Endwerte erkennen. Nach ca. 10 h Messdauer ist die Sensorheizung als annähernd stabilisiert zu betrachten.

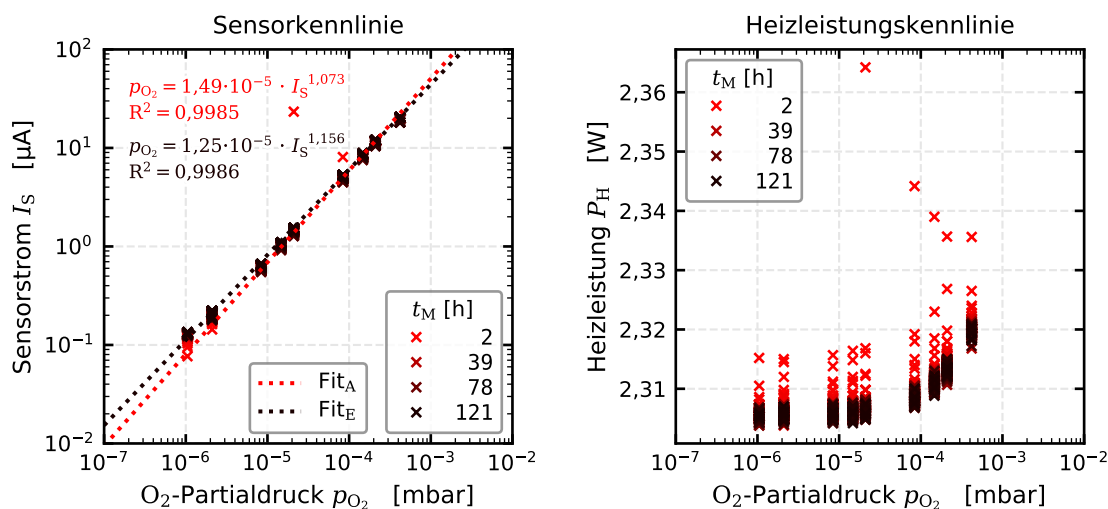


Abbildung 8.10.: Zeitlich veränderliche Kennlinien von Sensorsignal und Heizleistung aufgrund der Inbetriebnahme ($VS_{IC}^{DS} 2$)

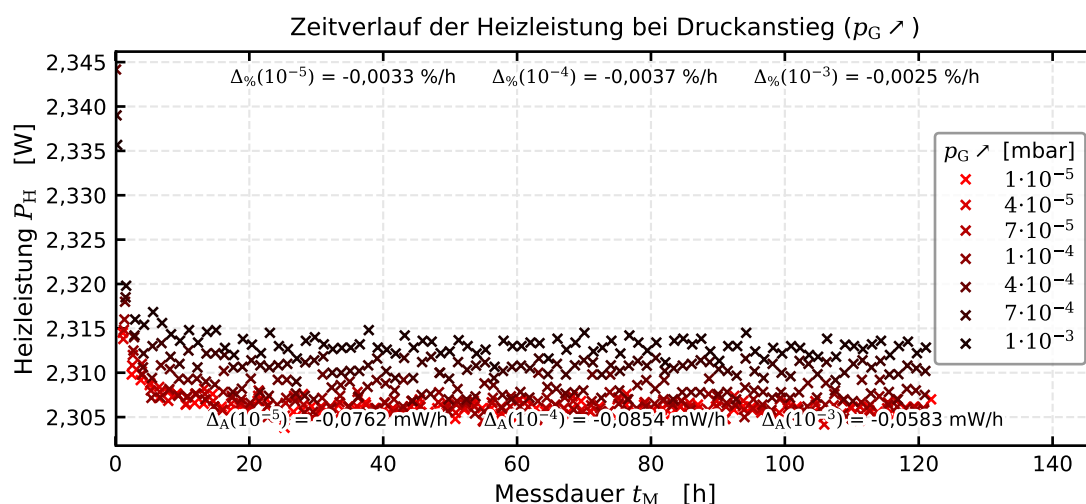


Abbildung 8.11.: Sinken der Heizleistung bei Inbetriebnahme für einen konstanten $TF = 3,4$ ($VS_{IC}^{DS} 2$)

Betrachtet man die zeitliche Entwicklung des normierten Sensorstroms in Abbildung 8.12, so fällt auf, dass die geringsten Druckstufen und insbesondere $p_{G_S} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar der stärksten Signaldrift unterworfen sind. Hierbei lässt sich auch die grundlegende Form einer exponentiellen Annäherung wie bei der Heizleistung aus Abbildung 8.11 erkennen. Dementsprechend werden auch hier die stärksten Änderungen zu Messbeginn beobachtet und die Steigung ist ab ca. 10 h deutlich verringert. Somit ist die anfänglich hohe Sensordrift insbesondere in der hohen Temperaturempfindlichkeit der Messung begründet, die aus der Theorie in den Abschnitten 3.2.4 und 3.3.2 sowie den Messungen in Abschnitt 5.3.2 folgt. Demzufolge wird für die Bewertung der Sensordrift ein temperaturstabilisierter Betriebszustand zugrunde gelegt, der sich in nur noch leichter zeitlicher Veränderung der Heizleistung P_H äußert und typischerweise ein paar Stunden nach Messbeginn in Folge eines Sensorneueinbaus und dem notwendigen Abpumpen realisiert ist. Die notwendigen

Wartezeiten verkürzen sich, wenn Sensorelemente nach einer Messung lediglich zu einer neuen Temperatur umparametriert werden, da die Umgebung in einem solchen Fall bereits aufgeheizt ist und sich näher am Gleichgewicht befindet.

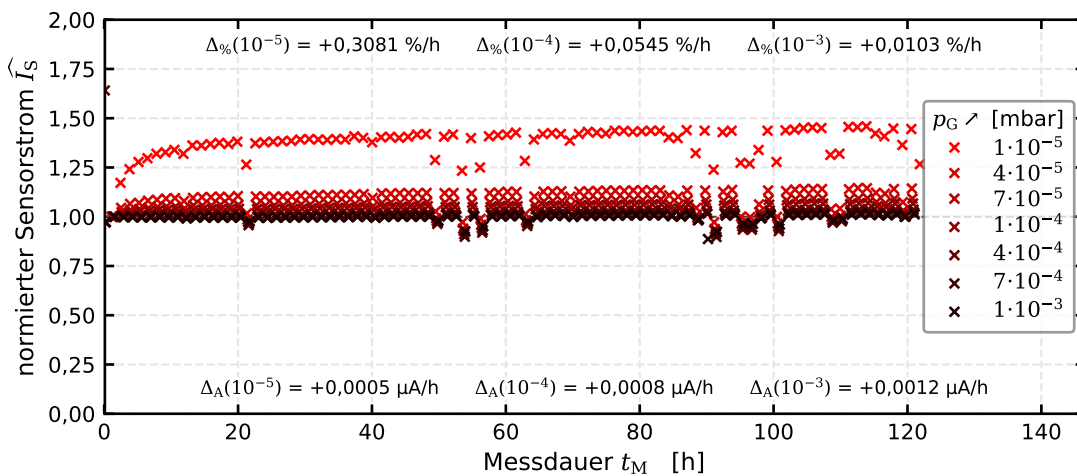


Abbildung 8.12.: Sensor drift bei der Inbetriebnahme aufgrund des Aufheizens ($VS_{IC}^{DS} 2$)

8.1.3. Messungen mit Referenzelementen ohne zusätzliche Elektrodenschutzschicht

Als Referenz bietet es sich an, vergleichbare Sensorelemente ohne Deckschicht zu untersuchen, sodass sich in erster Näherung eine Einparametervariation ergibt. Hierzu dient die ebenfalls im Siebdruck gefertigte Sensorcharge VS_{IC} , die gleichen Alters ist, aber nicht um zusätzliche Deckschichten ergänzt wurde.

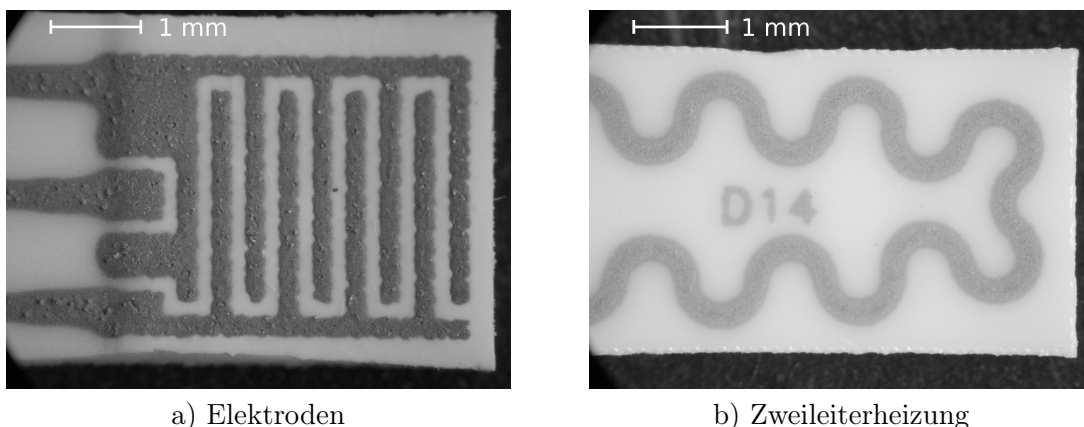


Abbildung 8.13.: Mikroskopaufnahmen eines unveränderten VacuSen der Charge VS_{IC}

Die Grundmorphologie entspricht hierbei den Chargen mit zusätzlicher Deckschicht und ist für Charge VS_{IC} in Abbildung 8.13 dargestellt. Es ist ein stark von der Siebstruktur geprägtes Druckbild zu erkennen, welches zudem über zahlreiche Oberflächenstörungen verfügt. Im Wesentlichen lassen sich alle qualitativen Merkmale der Morphologie auch auf die stabilisierten Sensoren übertragen. Offensichtlich sind viele der Störungen der Deckschicht des in Abbildung 8.1 dargestellten Sensorelements auf die ursprünglichen Oberflächenstörungen der Elektroden zurückzuführen.

Wird ein Sensorelement der Charge VS_{IC} in einer Druckstufenfahrt analog zum Vorgehen bei Charge VS_{IC}^{DS} betrieben, so ergibt sich die in Abbildung 8.14 klar zu erkennende Kennliniendrift bei dem Betrieb mit $TF = 2,7$ und einer konstanten Anodenspannung $U_A = 300\text{ mV}$ über die Messdauer von ca. 74 h. Ebenfalls bei einem Temperaturfaktor $TF = 2,7$, jedoch mit geregelter Referenzspannung $U_R = 300\text{ mV}$ ergibt sich über ca. 289 h die in Abbildung 8.15 dargestellte starke Kennliniendrift. Hierbei driftet das Sensorsignal in Form des Sensorstroms I_S , aber auch die geregelte Anodenspannung U_A ist einer klaren Drift unterworfen. Die starke Ausprägung dieser Drift in Abbildung 8.15 liegt auch in der Dauer der Messung begründet.

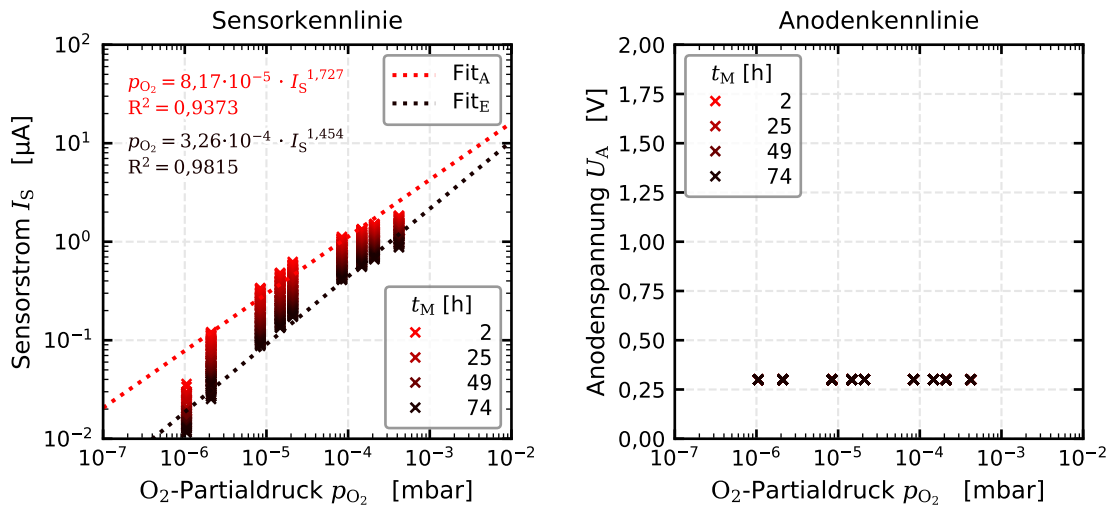


Abbildung 8.14.: Kennliniendrift ohne Elektrodendeckschicht bei konstanter Anodenspannung (VS_{IC1})

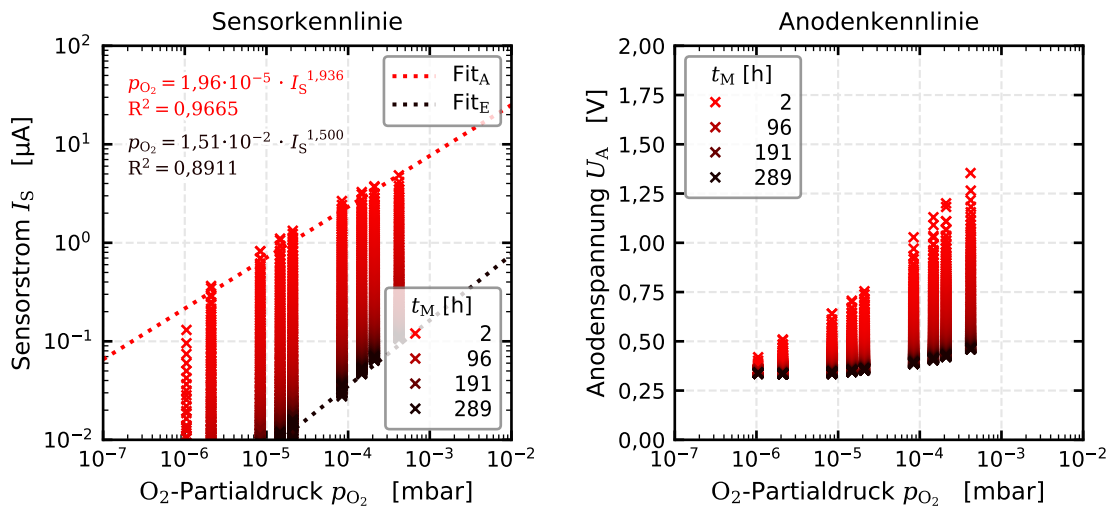


Abbildung 8.15.: Kennliniendrift ohne Elektrodendeckschicht bei geregelter Anodenspannung (VS_{IC2})

Die Grundform der Drift ist wie bei der durch die Inbetriebnahme induzierten, thermisch bedingten Drift eine exponentielle Annäherung an einen Endwert. Dies wird anhand von Abbildung 8.16 ersichtlich. Hierbei strebt der normierte Sensorstrom klar gegen 0. Die logarithmische Darstellung offenbart einerseits eine sinkende Rate der Sensordrift, andererseits wird ein stationärer Zustand jedoch auch nach ca. 300 h Messdauer nicht erreicht und das Sensorelement driftet weiter.

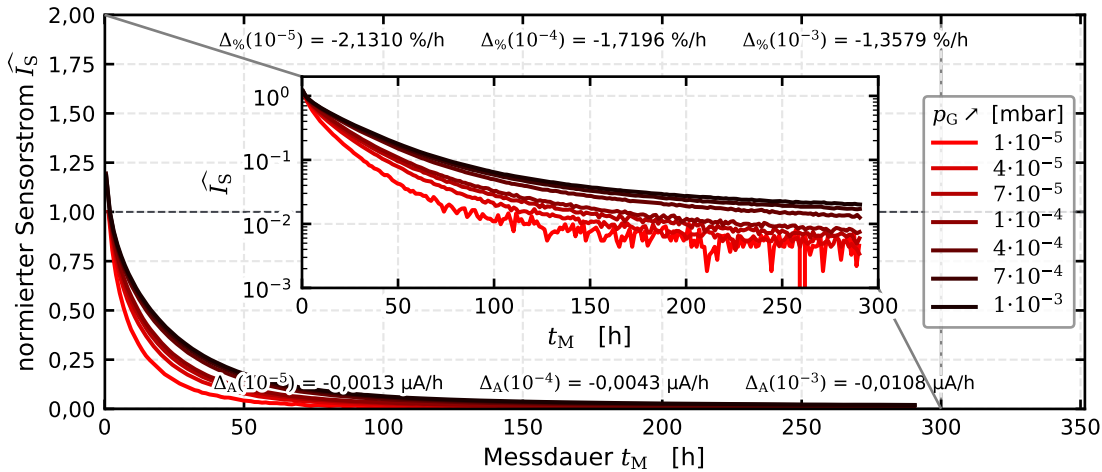


Abbildung 8.16.: Drift des normierten Sensorstroms ohne Elektrodendeckschicht ($VS_{IC}2$)

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die in diesem Kontext untersuchten Sensorelemente der Charge VS_{IC} ohne Deckschicht über eine signifikante Sensordrift verfügen, die durch das Aufbringen einer zusätzlichen Siebdruck-Deckschicht aus Al_2O_3 signifikant vermindert werden kann, sodass die verbleibende Restdrift eine Nutzung dieser Sensorelemente als Messinstrument möglich macht. Insbesondere die Unabhängigkeit der Sensordrift vom Temperaturfaktor, dem Betriebsmodus der Anode und der Einbaulage eröffnet zahlreiche Möglichkeiten, eine anwendungsspezifische Sensorparametrierung zu wählen, um so beispielsweise die Ansprechzeiten zu optimieren. Ausgehend von den erzielten Verbesserungen bei jahrelang gelagerten Bestandssensoren erscheint für neu erstellte Sensorelemente mit verbesserter Elektrodengeometrie und einer Vierleiterheizung eine weitere Verbesserung des Gesamtsystems möglich.

8.2. Untersuchung der optimierten Siebdruck-Sensoren

Ausgehend von den Voruntersuchungen aus Kapitel 5 wurde eine neue Sensorcharge bei *Lamtec* in Fertigung gegeben, die über die neue in den Abbildungen 5.25 und 5.26 gezeigte Geometrie und über eine Vierleiterheizung verfügt. Die geplante Umsetzung einer Elektrodendeckschicht ist innerhalb dieser Charge aufgrund von Druckfehlern fehlgeschlagen, jedoch konnten diese Sensorelemente hinsichtlich Morphologie und Messsignalen charakterisiert werden. Während sich die Elemente ohne Deckschicht ähnlich zu den bereits gezeigten instabilen Elementen verhalten und driftbehaftet sind, konnten die morphologischen Untersuchungen erfolgreich umgesetzt werden.

8.2.1. Charakterisierung des überarbeiteten Elektrodendesigns im Siebdruck

Ein Sensorelement (VS_{4A1}) der Neuauflage der VacuSen im überarbeiteten Elektrodenlayout ist in Abbildung 8.17 als Mikroskopbild exemplarisch dargestellt. Hierbei handelt es sich um Aufnahmen, die am *Fraunhofer ISE* in Freiburg im Zuge der Mikroskopie mit polarisiertem Licht entstanden. Es zeigt sich auch bei diesen Sensorelementen wieder eine poröse Grundstruktur. Die Grundform besitzt verfahrensbedingt eine leicht wellige Form der Elektrodenberandung. Insbesondere in stärkeren Vergrößerungen (vgl. Abbildung 8.17b)) wird die Feinstruktur offenbar. So ergibt der dreidimensional poröse Sinterkörper auch eine verästelte Berandung hin zum Elektrolyt.

Neben dem Platin der Elektrode sind auch einige hellere Flecken zu erkennen, bei denen es sich höchstwahrscheinlich um die YSZ-Partikel handelt, die dieser Druckpaste hinzugegeben sind, um ein Cermet (*engl. Ceramic Metal*) und Hohlräume beim Sintern zu bilden.

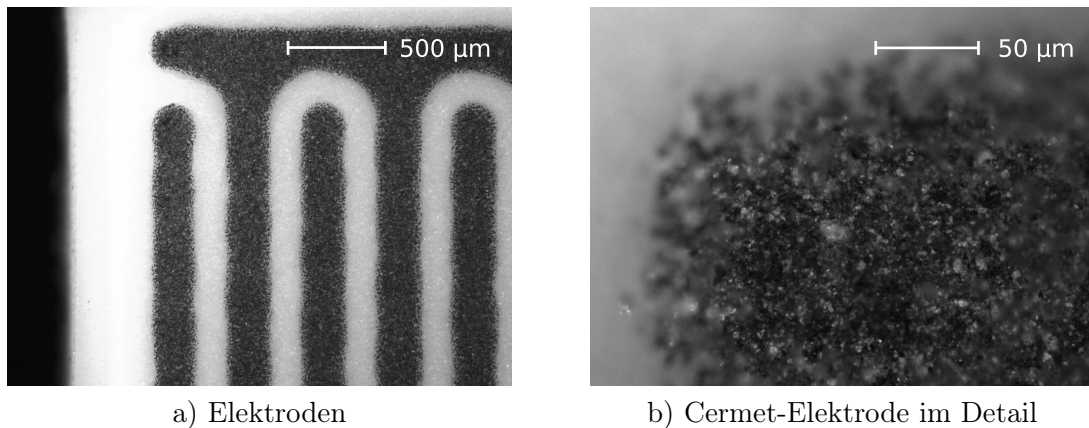


Abbildung 8.17.: Fabrikneuer Siebdrucksensor (VS_{4A1}) aus dem Jahr 2014 im Mikroskopbild (Fraunhofer ISE)

In der Vergangenheit wurden nach einem Sensorbetrieb teilweise Verfärbungen der Kathode hin zu einem dunkleren Farbton beobachtet. Durch die in Kapitel 7 beschriebene Entwicklung einer frei parametrisierbaren Laborelektronik wird es möglich, gezielt ausgewählte Sensorparametrierungen und deren Einfluss auf das Sensorsignal und gegebenenfalls auch die Sensormorphologie zu untersuchen. Das mit der Laborelektronik genutzte Sensorelement (VS_{4A2}) ist in Abbildung 8.18 dargestellt. Die dieser Charakterisierung vorausgegangene Messreihe mit diesem Sensorelement beinhaltete gezielt mehrere Messungen mit Anodenspannungen bis hin zu $U_A = 1,5 \text{ V}$, da bei älteren Sensoren mit verfärbter Kathode besonders hohe Anodenspannungen bei der Referenzregelung beobachtet wurden. Die Farbunterschiede der Elektroden werden in Abbildung 8.18 besonders deutlich. Bei der Detailbetrachtung in den Teilabbildungen 8.18 a) und 8.18 b) ist hauptsächlich eine komplette Verfärbung des Platins ohne klare Übergangsbereiche zu erkennen. Zusätzlich fällt auf, dass die Anzahl an klar erkennbaren YSZ-Partikeln vermindert erscheint. Eine genauere Klärung der betriebsbedingten Änderungen und Alterungserscheinungen erfordert jedoch die Analyse mittels REM und EDX.

8.2.2. Analyse der Sensorelektroden mithilfe von REM und EDX

Wird ein fabrikneues Sensorelement aus der neuen modifizierten Sensorcharge (VS_{4x}) im REM mit EDX untersucht, ergeben sich die in Abbildung 8.19 dargestellten Ergebnisse. Durch eine Neufertigung wird die Charakterisierung der Sensorelemente im Neuzustand möglich. Die Grundstruktur der Sensorelektroden ist, wie bereits aus den Mikroskopbildern ersichtlich, in einer körnigen Porosität ausgeprägt. In diesen Aufnahmen ist der Elektrolyt, der aufgrund der geringeren Leitfähigkeit deutlich dunkler dargestellt ist, ohne erkennbare Risse realisiert. Weiterhin gilt es anzumerken, dass zur REM-Aufnahme die gesamte Oberfläche zunächst mit einer dünnen Goldschicht beschichtet wurde. Hinsichtlich der EDX-Messungen und den darauf folgenden Überlagerungsbildern in Abbildung 8.19 ist zu erkennen, dass Platin klar und sauber im Bereich der Elektroden verortet ist. Im Gegensatz dazu ergibt das EDX-Bild für die gesamte Fläche Signale für Zirkonium und Yttrium in variierender Intensität, wobei die größte Sättigung im Bereich des Elektrolyts erzielt wird. Dies ist zu erwarten, da der Elektrolyt aus beiden Elementen in oxidiert Form besteht

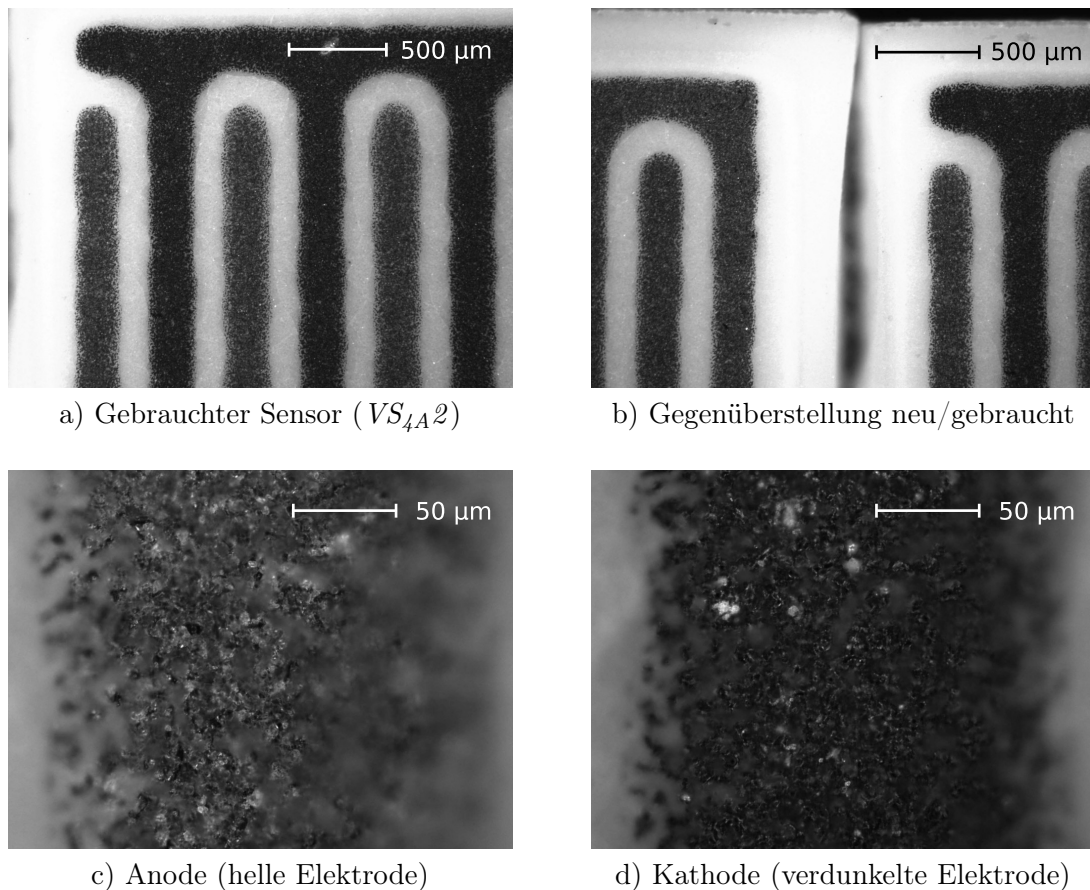
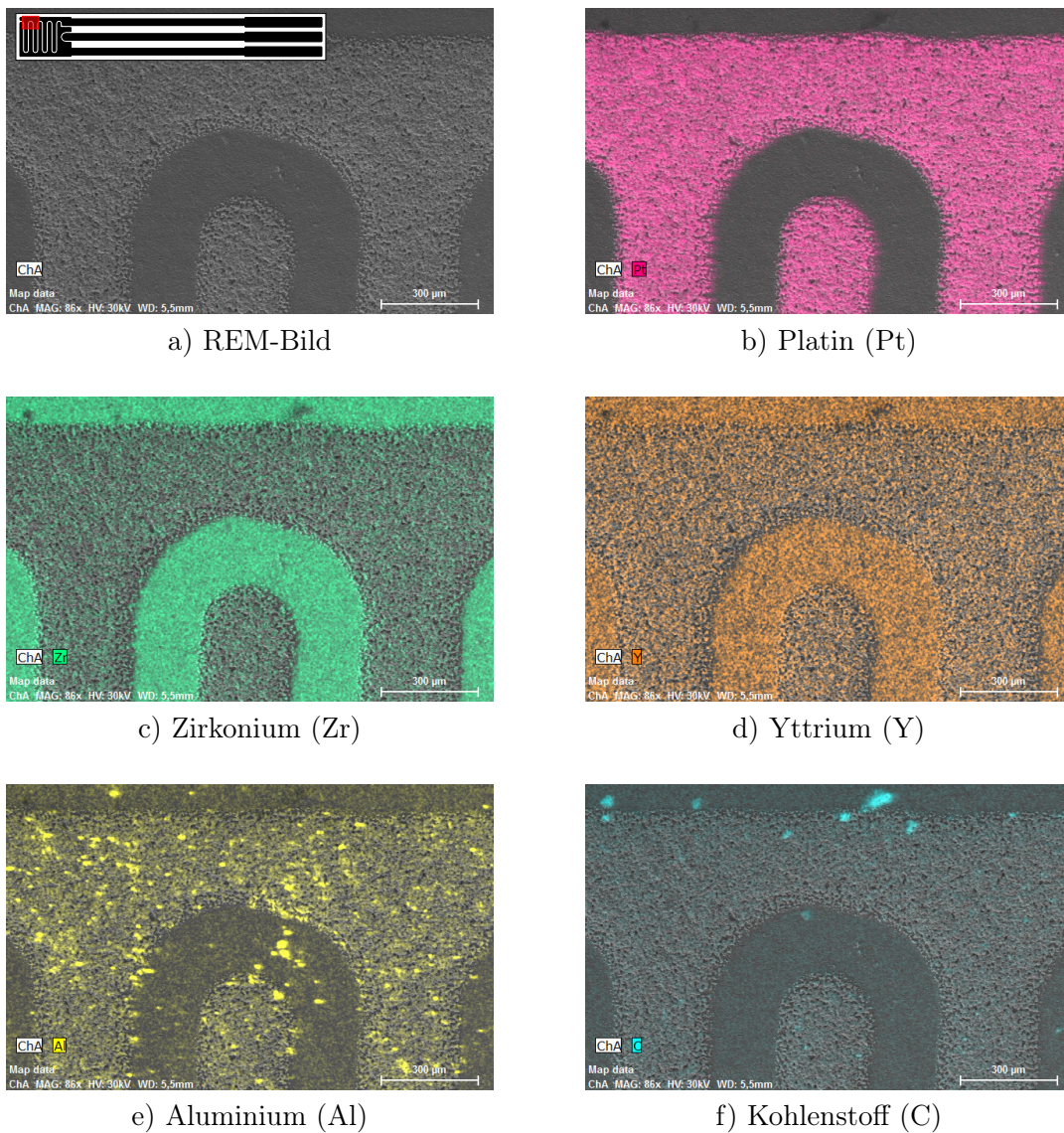


Abbildung 8.18.: Vergleich von neuem (VS_{4A1}) und betriebenem (VS_{4A2}) Siebdrucksensor aus dem Jahr 2014 im Mikroskopbild (Fraunhofer ISE)

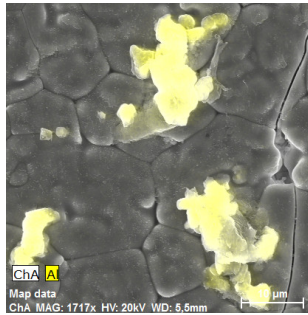
und YSZ der Siebdruckpaste für die Platinelektroden in geringer Menge zugegeben ist. Neben den aus den Funktionsschichten zu erwartenden Elementen ist Aluminium dargestellt. Hinzu kommt Kohlenstoff, der über die gesamte Fläche verteilt ist und sich über organische Verunreinigungen aus der Umgebungsluft niederschlagen kann und insbesondere in Form notwendiger organischer Zusätze in den verwendeten Siebdruckpasten zu erwarten ist. Aufgrund des Sinterns bei hohen Temperaturen von bis zu 1400°C während der Produktion ist der zu erwartende verbleibende Kohlenstoffanteil jedoch als gering zu erachten. Zusätzliche Aluminiumablagerungen hingegen, die klar beobachtet werden können, müssen weiter untersucht werden. Die Detailaufnahme der in Abbildung 8.19 b) erkennbaren Aluminium-Verunreinigungen ist in Abbildung 8.20 dargestellt und offenbart diese als Aluminiumoxid-Partikel (Al_2O_3). Die Herkunft dieser Verunreinigung ist wahrscheinlich im Herstellungsprozess, insbesondere beim Vereinzeln der Sensorelemente, zu suchen. Da der Siebdruck der Sensorelemente zunächst auf einer $4''$ -Substratplatte aus Al_2O_3 erfolgt, aus der mittels Laserschneiden die einzelnen Sensorelemente herausgeschnitten werden, können sich Substratpartikel niederschlagen. Teilweise erfolgt auch ein Zwischenschritt der Perforation und dem anschließenden manuellen Herausbrechen, der diese Problematik noch verstärkt.

Zusätzlich wurden betriebene Sensorelemente untersucht. In Abbildung 8.21 ist das Ergebnis für Sensorelement VS_{4A2} dargestellt, das im Zuge der optischen Mikroskopie bereits in Abbildung 8.18 zu finden ist, wobei die REM+EDX-Aufnahmen im Anschluss an die Mikroskopie erstellt wurden. Das REM-Bild entspricht im Wesentlichen dem Ergebnis von Sensor VS_{4A1} aus Abbildung 8.19, signifikante Unterschiede sind nicht festzustellen. Auch die Analyse der Verteilung von Platin ent-

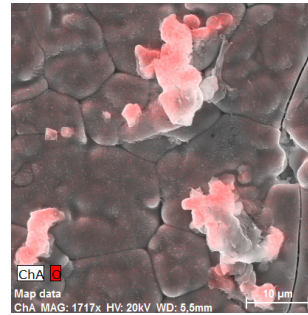

 Abbildung 8.19.: REM+EDX-Aufnahmen eines neuen Siebdrucksensors (VS_{4A1})

spricht dem Neuzustand, ebenso die Verteilung von Zirkonium und Yttrium. Es ergibt sich kein Aufschluss über die Ursache der Verdunkelung der Kathode, da keine signifikanten systematischen Unterschiede zwischen den Elektroden zu erkennen sind. Auch weitere Untersuchungen [211,212] mittels EDX konnten hier keinen eindeutigen Aufschluss über die Ursachen der Verfärbung geben. Insbesondere konnte die Anwesenheit von PtO nicht nachgewiesen werden. Ein alternativer Erklärungsansatz liegt in einer veränderten Oberflächenstruktur im Nanometerbereich hin zu raueren Morphologien und somit schlechteren Reflexionseigenschaften bei einem dunkleren optischen Erscheinungsbild.

Zusätzlich zeigen die Darstellungen in Abbildung 8.21, dass die Konzentration an Aluminiumoxid-Partikeln nach dem Sensorbetrieb bzw. bei diesem spezifischen Sensorelement zurückgegangen ist. Es ist nur noch ein vereinzelt größeres Aluminiumoxid-Partikel im Bildausschnitt zu beobachten. Das Kohlenstoffsignal wiederum ist im Vergleich zur neuen Messung angestiegen und über die gesamte Fläche verteilt. Zur Zeit der Sensorvermessung lag jedoch eine Öldampfkontamination der Vakuumkammer V_{100} vor, daher ist die Kohlenstoffanreicherung vermutlich auf diese zurückzuführen.

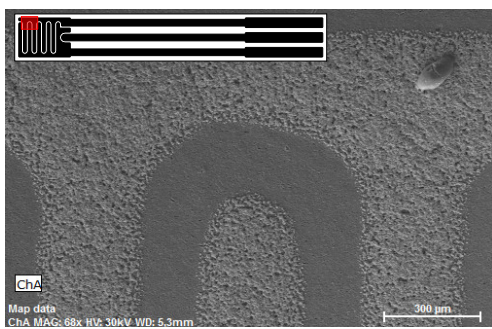


a) Aluminium Al

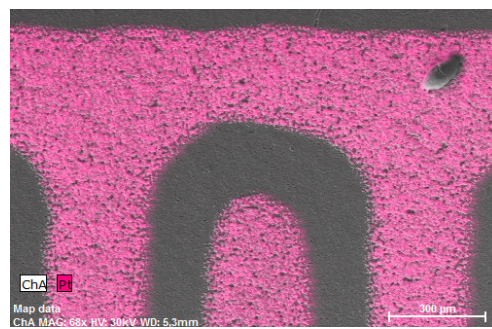


b) Sauerstoff O

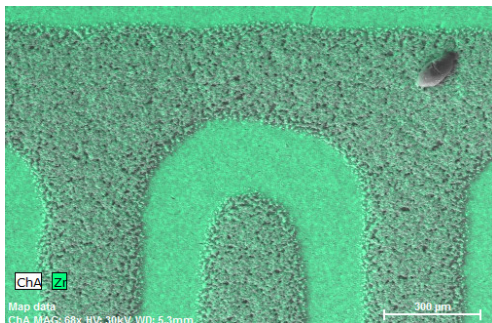
Abbildung 8.20.: REM+EDX-Aufnahmen der Aluminiumpartikelstörung (VS_{4A1})



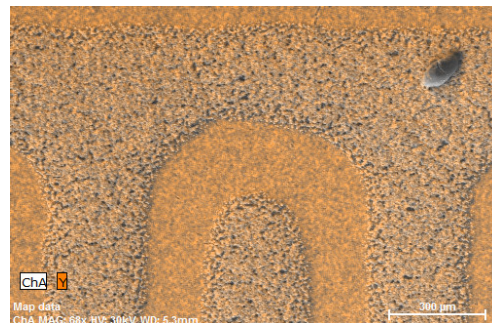
a) REM-Bild



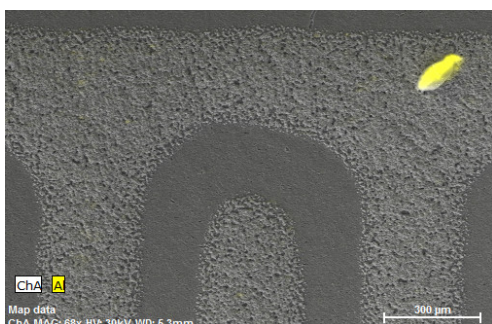
b) Platin (Pt)



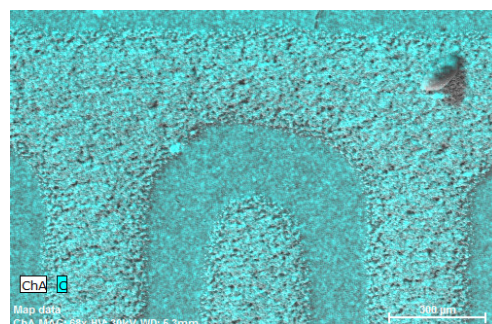
c) Zirkonium (Zr)



d) Yttrium (Y)



e) Aluminium (Al)



f) Kohlenstoff (C)

Abbildung 8.21.: REM+EDX-Aufnahmen eines betriebenen Siebdrucksensors (VS_{4A2})

8.3. Untersuchung der überarbeiteten Sensorgeneration

Basierend auf den Erfahrungen aus der Fertigung von Sensoren mit Vierleiterheizung und überarbeitetem Elektrodenlayout sowie den Versuchen mit einer Deckschichtergänzung für ältere Sensorelemente wurde die überarbeitete technische Lösung eines Siebdruck-Sensors definiert. So wurde eine Sensorcharge auf Basis der überarbeiteten Sensorgeometrien aufgebaut, die um die Deckschicht aus Al_2O_3 ergänzt ist. Zusätzlich wurden die Verfahrensschritte in der Siebdrucktechnik angewandt, die zusammen mit *Lamtec* entwickelt wurden, insbesondere mit Fokus auf einem rissfreien Elektrolyt. Das Ergebnis der Sensorüberarbeitungen ist die in Abbildung 8.22 dargestellte Charge VS_{4B}^{DS} . Die Deckschicht auf den Elektroden erscheint homogen und bedeckt die gesamte Elektrolyt-Fläche. Auf der Heizung befindet sich, wie auch bei älteren Elementen, eine Glasschicht als Abdeckung. Somit wurde ein konservativer Ansatz gewählt, da nicht versucht wurde, das Material durch Al_2O_3 zu ersetzen und so höhere Temperaturen zu ermöglichen.

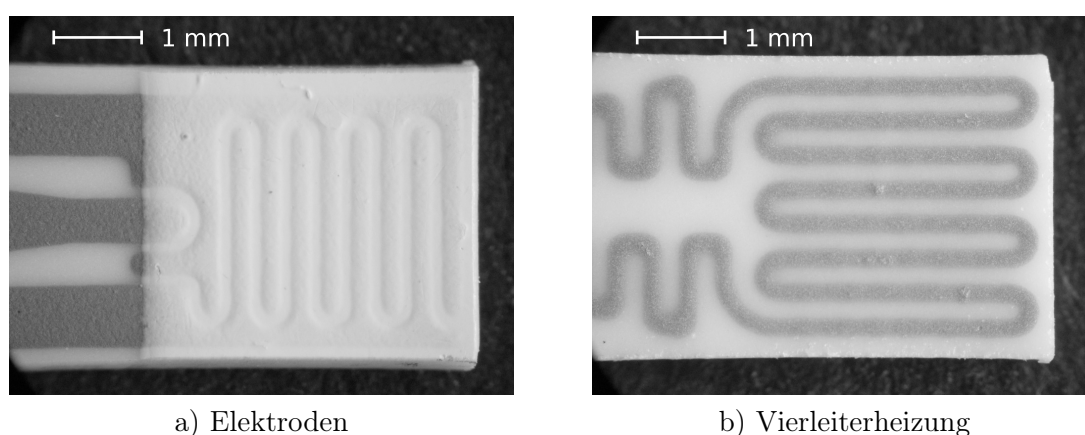


Abbildung 8.22.: Aktuelle Realisierung der Sensorelemente im Mikroskopbild ($VS_{4B}^{DS} 1$)

8.3.1. Standardisierte Langzeit-Druckstufenfahrt

Zur Charakterisierung der Sensorelemente aus der Charge VS_{4B}^{DS} wurden zahlreiche Messungen in Form der standardisierten Druckstufenfahrt mit fünfminütigen Druckstufen im Druckbereich von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar bis $2 \cdot 10^{-3}$ mbar in der Versuchskammer V_{160} durchgeführt. Während der Messfokus der Versuchsreihen am Messaufbau V_{160} im Langzeitbetrieb bei konstanter Sensorparametrierung liegt, wurden zusätzliche Messungen am Messaufbau V_{100} unter Betriebsparametervariationen in einem Druckbereich von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar bis $2 \cdot 10^{-3}$ mbar durchgeführt. Da diese Arbeit hauptsächlich die Sensorstabilität zum Ziel hat, wurde für die Messungen jeweils entweder technische Luft oder Umgebungsluft mit einem O_2 -Anteil von 20,95 % verwendet und der Gesamtdruck vorgegeben. Bei beiden Versuchsständen wurden die Druckstufen in einem Werteraster von 1, 2, 5 der jeweiligen Größenordnungen durchgeführt, sodass sich ganzzahlige Solldrücke ergeben, die in etwa einer jeweiligen Verdopplung entsprechen.

Neben den neu gefertigten Sensorelementen wurde zudem noch das bestehende Sensorelement mit Deckschicht $VS_{2A}^{DS} 2$ als zusätzliche Referenz vermessen. Bei einer Druckstufenfahrt über ca. 1006 h ergibt sich für dieses Referenzelement somit der Messverlauf aus Abbildung 8.23. Grundsätzlich fällt auf, dass dieses Sensorelement die Vorgabe der Druckstufen in weiten Druckbereichen adäquat in ein Sensorsignal wandeln kann, jedoch die O_2 -Partialdrücke unterhalb von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar keinen eindeutigen Endwert aufzeigen, sondern sich weiterhin ändern und daher eine schlechte Reakti-

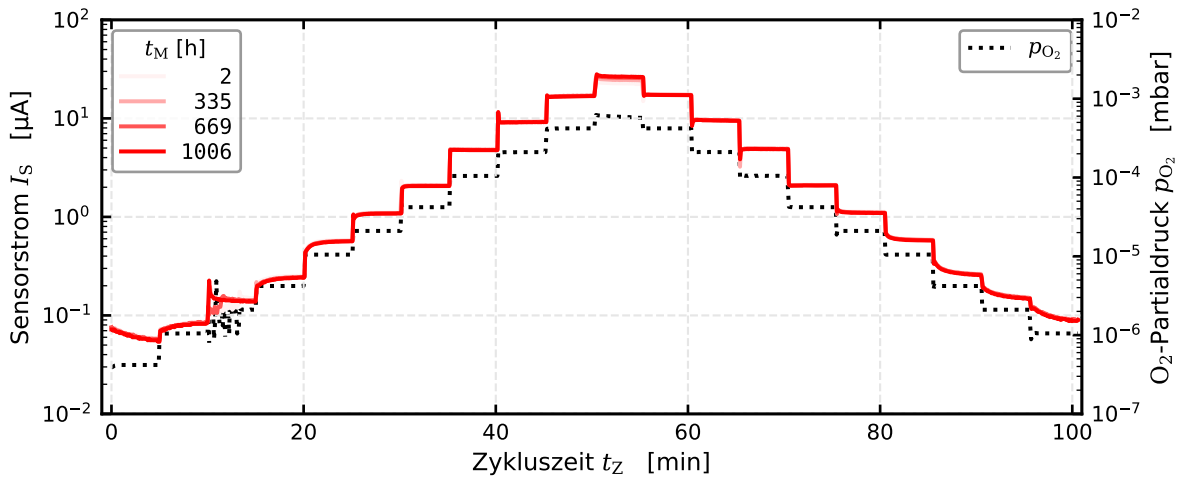


Abbildung 8.23.: Standardisierte Langzeit-Druckstufenfahrt von Sensor $VS_{2A}^{DS} 2$

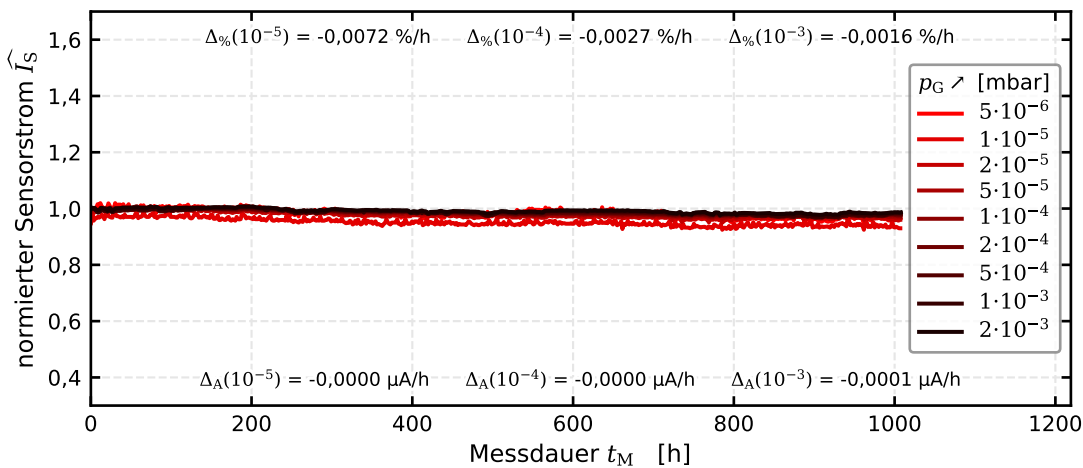
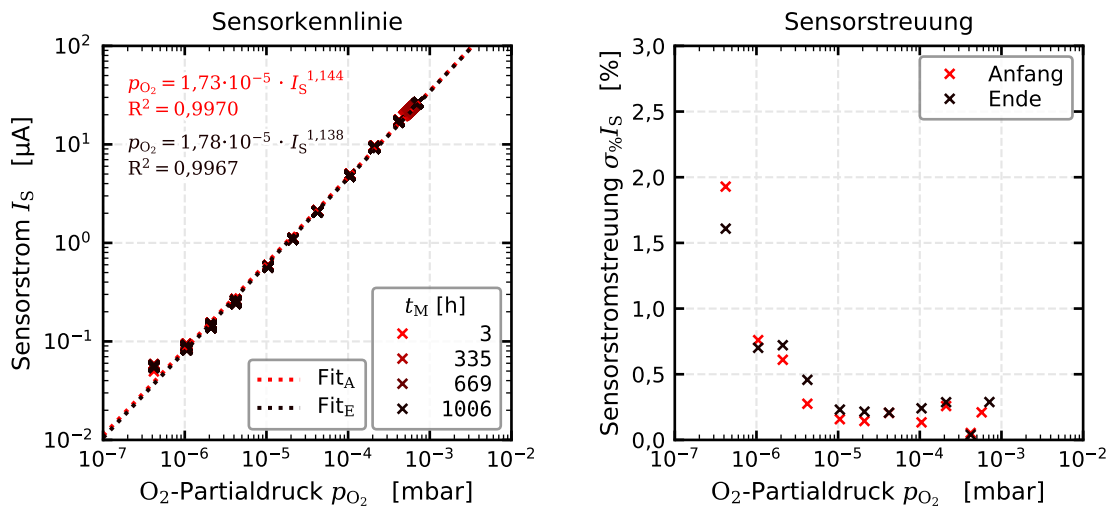


Abbildung 8.24.: Normiertes Messsignal bei der Langzeit-Druckstufenfahrt von Sensor $VS_{2A}^{DS} 2$

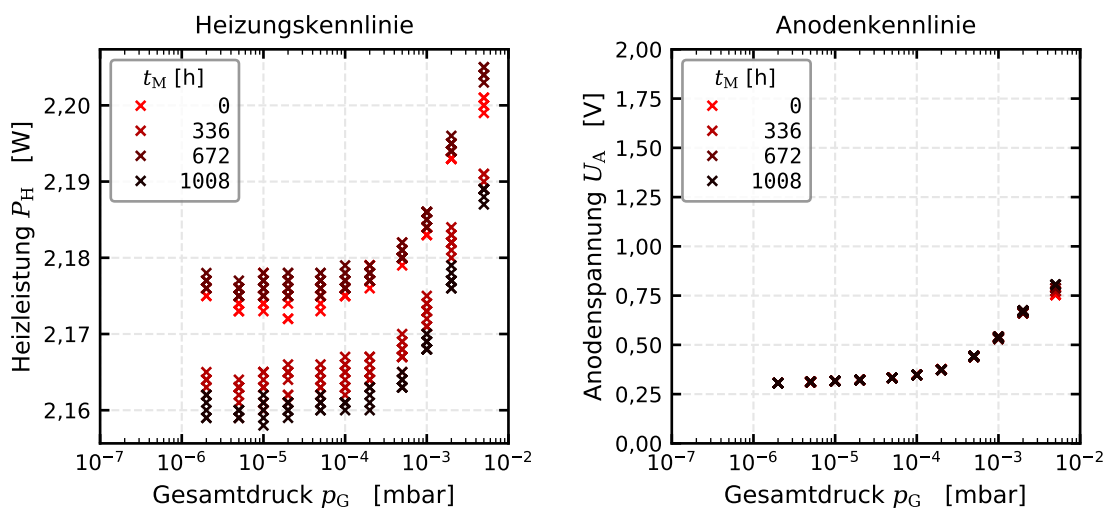
onszeit besitzen. Aufgrund dieses Verhaltens ist der mögliche Einsatzbereich als Sensor limitiert und ein O_2 -Partialdruck von $p_{O_2} \approx 1 \cdot 10^{-5}$ mbar die untere Messbereichsgrenze.

Bereits die Rohdaten des Sensorstroms I_S im Zeitverlauf aus Abbildung 8.23 lassen die hohe zeitliche Signalstabilität dieses Sensorelements erkennen, die anhand von Abbildung 8.24 für die aufsteigenden Druckstufen besonders deutlich wird. Die quantitative Bewertung der Sensordrift ist hierbei der Abbildung zu entnehmen. Es lässt sich eine leichte systematische Restdrift ausmachen, die jedoch innerhalb der Genauigkeitsgrenzen des verwendeten Manometers liegt. Insbesondere tiefere Druckstufen p_G zeigen eine etwas stärkere Änderung, aber es ist zudem ein signifikantes Signalrauschen zu erkennen. Dieses ist in der Wahl der VacuTronic mit fest eingestelltem Messbereich von $200 \mu A$ angesichts des Messwertebereichs über knapp drei Größenordnungen (vgl. Abbildung 8.23) begründet.

Betrachtet man die Kennlinie dieses Sensorelements in Abbildung 8.25, so lässt sich diese mit einem R^2 von über 99% sehr gut durch das Modell des Typs $p_{O_2} = m \cdot I_S^b$ beschreiben. Der Exponent liegt relativ nahe am idealisierten linearen Verhalten und über die Messdauer lassen sich nur geringe Abweichungen feststellen. Beim Fit ist jedoch zu beachten, dass dieser auf den Endwerten


 Abbildung 8.25.: Sensorkennlinie und Messwertstreuung von Sensor $VS_{2A}^{DS 2}$

der Druckstufen basiert, wobei die letzten 10% der Daten im zeitlichen Messverlauf genutzt werden. Dementsprechend ist die Krümmung der Kennlinie bei geringen O_2 -Partialdruck-Niveaus auf das in Abbildung 8.23 erkennbare nichtstationäre Verhalten zurückzuführen. Im zeitlichen Verlauf erfolgt eine Annäherung an einen zeitlich nicht erreichten Endwert des Sensorstroms I_S von oben, wodurch bei der Kennlinie im unteren Druckbereich folglich systematische Abweichungen zu höheren Sensorströmen entstehen. Hinsichtlich der Sensorstreuung in der rechten Teildarstellung von Abbildung 8.25 ist ein klarer Einfluss der Messung über mehrere Größenordnungen bei konstantem Messbereich zu erkennen, in dem niedrigere Drücke, die mit einem niedrigeren Sensorstrom assoziiert sind, größere Standardabweichungen besitzen. Grundsätzlich lässt sich mit diesem Sensorelement bei O_2 -Partialdruck-Niveaus über $p_{O_2} \approx 1 \cdot 10^{-5}$ mbar bei der gewählten Messanordnung eine Messunsicherheit von unter 0,3% nicht unterschreiten.


 Abbildung 8.26.: Druckabhängigkeit von Heizleistung und Anodenspannung von Sensor $VS_{2A}^{DS 2}$

Betrachtet man abschließend noch die grundlegenden Betriebsparameter für die Sensorheizung und die Anodenspannung in Abbildung 8.26, so ist aufgrund des $TF = 3,5$ eine Leistungsaufnahme der Heizung im Bereich von 2 W zu beobachten. Die Anodenspannung $U_R = 300$ mV ist geregelt und folglich werden für diese Versuchsanordnung Maximalwerte der Anodenspannung U_A im Bereich

von ca. 0,75 V erzielt. Die Anodenspannung bleibt ebenso wie der damit assoziierte Sensorstrom relativ stabil. Bei der Heizung hingegen sind zwei diskrete Niveaus auszumachen, die in zeitlichen Schwankungen der Umgebungstemperatur und der Zweileitergeometrie der Heizung begründet sind. Bei den meisten anderen Messungen dieses Sensorelements wurde dieses Verhalten nicht beobachtet.

8.3.2. Sensordrift in Abhängigkeit von der Deckschicht

Ausgehend von den Messergebnissen des Sensorelements $VS_{2A}^{DS} 2$ werden die Ergebnisse der optimierten Siebdruck-Sensorcharge präsentiert. Hierbei handelt es sich um die Messreihen der ersten Reproduktion der optimierten Charge VS_{4B}^{DS} . Die ursprüngliche Produktionscharge zeigt im Wesentlichen die Sensorcharakteristik, die im Folgenden anhand von Sensorelement $VS_{4B}^{DS} 2$ dargestellt wird. Die erste Reproduktion wurde aufgrund der Tatsache gewählt, dass ergänzend zu den verbesserten Sensoren mit zusätzlicher Deckschicht auch weitere Elemente der Kennung VS_{4B} ohne diesen zusätzlichen Schutz unter ansonsten identischer Konfiguration produziert wurden und so ein direkter Vergleich möglich ist. Abbildung 8.27 zeigt die Ergebnisse für den Deckschichtsensor $VS_{4B}^{DS} 2$ im Vergleich zu einem Element ohne Deckschicht $VS_{4B} 1$ in der zeitlichen Messzyklenübersicht. Hierbei handelt es sich um die Messreihe, die bereits in Abschnitt 8.3.1 anhand von Sensor $VS_{2A}^{DS} 2$ vorgestellt ist. Im Gegensatz zu diesem älteren Sensorelement mit Deckschicht werden in dieser Messreihe über 1006 h alle weiteren Sensorelemente mit einer konstanten Anodenspannung $U_A = 300$ mV bei $TF = 3,4$ betrieben.

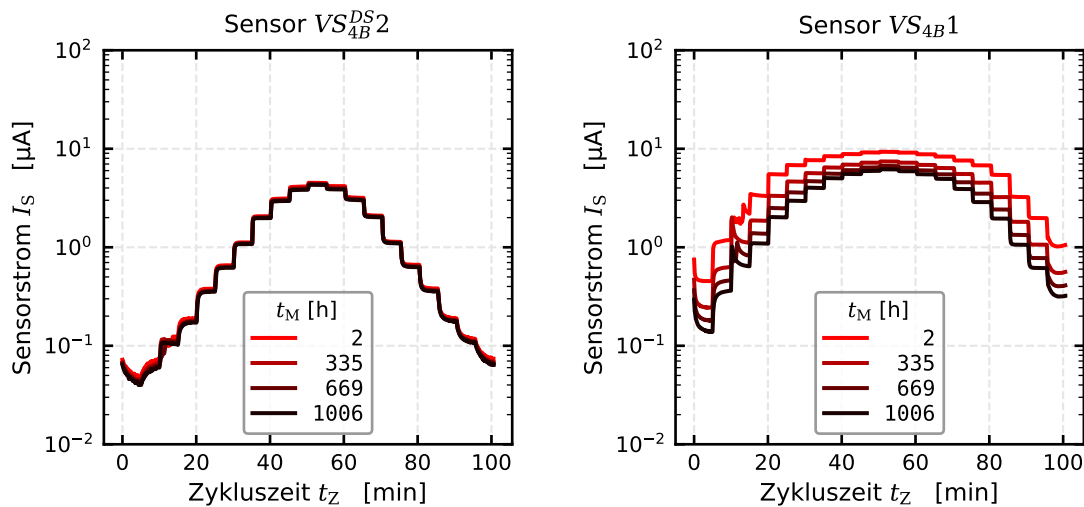


Abbildung 8.27.: Zyklusverlauf eines Sensors mit Deckschicht ($VS_{4B}^{DS} 2$) im Vergleich zur ungeschützten Variante ($VS_{4B} 1$)

Vergleicht man die in Abbildung 8.27 gezeigten Sensorvarianten, so sind zwei wesentliche Charakteristika festzuhalten. Einerseits besitzt das Sensorelement ohne Deckschicht $VS_{4B} 1$ ein höheres Messsignal, andererseits ist dieses Messsignal über alle Druckstufen einer klaren zeitlichen Signaldrift unterworfen. Der höhere Basissignalpegel ist aufgrund des Fehlens der zusätzlichen Deckschicht auf den Sensorelektroden zu erwarten, da der Sauerstoff nicht erst durch Diffusionsprozesse an die Elektroden gelangt und somit der O_2 -Partialdruck in unmittelbarer Nähe der Kathode im Wesentlichen der Umgebung entspricht, wobei anzumerken gilt, dass jede Messung auf einem Energieaustausch mit dem Medium beruht und dieses damit abändert. So sind lokal grundsätzlich niedrigere O_2 -Partialdrücke aufgrund der Pumpwirkung des Sensorelements an der

Kathode zu erwarten, während die Anode eine Anreicherung erwarten lässt. Die relative Stabilität des Sensorelements mit Deckschicht lässt sich anhand von Abbildung 8.28 genauer bewerten. Während das Sensorsignal bei den beiden tiefsten Druckstufen innerhalb von 1000 h um fast 20 % abnimmt, sind die Änderungen der höheren Druckniveaus mit unter 5 % Signalverlust über 1000 h deutlich geringer. Bei den tiefsten Druckstufen ist jedoch anzumerken, dass das Sensorsignal innerhalb von 5 min keine Sättigung in einen stabilen Endwert erreicht und diese daher als außerhalb des Sensormessbereichs zu bewerten ist. Für Messungen innerhalb des Messbereichs liegen somit akzeptable Sensordrifts von unter 60 ppm/h vor. Verglichen mit dem älteren Referenzelement $VS_{2A}^{DS} 2$ (vgl. Abbildung 8.24), welches zum Zeitpunkt der Messung eine Messhistorie von über fünf Jahren besaß, ist die Stabilität zwar schlechter. Das ältere Messsystem ist jedoch aufgrund der längeren Betriebsdauer vermutlich in der Relaxation nach der Produktion weiter fortgeschritten und somit näher am Gleichgewichtszustand. Während des Sensorbetriebs mit erhöhten Temperaturen bei einem Temperaturfaktor $TF = 3,4$ ist von einer mittleren Sensortemperatur von ca. 680°C auszugehen (vgl. Gleichung 3.36), bei der eine Nachsinterung und Rekristallisation der Elektroden über die Betriebsdauer möglich ist.

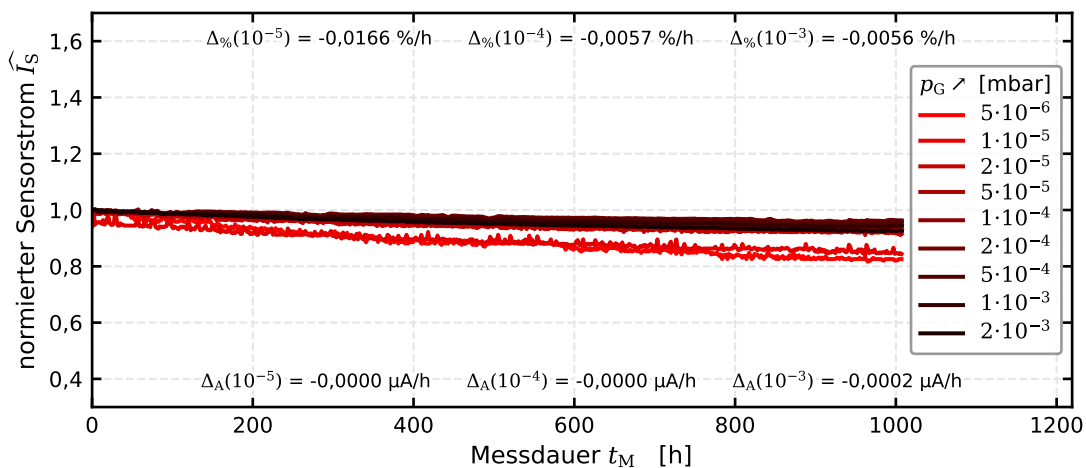


Abbildung 8.28.: Normiertes Messsignal bei der Langzeit-Druckstufenfahrt von Sensor $VS_{4B}^{DS} 2$

Vergleicht man die Sensordrift der in dieser Messreihe untersuchten Sensorelemente mit Deckschicht in Abbildung 8.29, so ist zu beobachten, dass alle Sensorelemente über die vermessenen Druckbereiche weniger als 0,03%/h driften. Es ist grundsätzlich zu beobachten, dass die niedrigeren Druckstufen systematisch einer höheren Drift unterliegen, jedoch handelt es sich auch bei den anderen Sensorelementen wie bereits bei $VS_{4B}^{DS} 2$ um Messungen abseits eines stationären Endwerts mit Signalen von weniger als 0,1% der Messbereichsgrenze. Dementsprechend sollten nur O_2 -Partialdruck-Niveaus über $p_{O_2} \approx 1 \cdot 10^{-5}$ mbar zur Bewertung der Sensorelemente genutzt werden. Messungen mit den anderen Elementen dieser Charge auf Basis der Vierleiterheizung und einer Elektrodendeckschicht ergaben analoge Ergebnisse zu den hier präsentierten Darstellungen. Sensorausfälle waren bedingt durch Ausfälle der Sensorheizungen durch Überhitzung. Die Ursache der Ausfälle liegt in makroskopischen Kratzspuren aus der Produktion, die bei den betroffenen Sensoren lokal zu einer Querschnittsverengung der Leitungen führen, wodurch an dieser Engstelle ein erhöhter Widerstand vorliegt und somit die Leistungsaufnahme steigt, was zu einer Verstärkung durch Rückkopplung und zu einem Durchbrennen führt.

Die zusätzlich zu den Sensoren mit Deckschicht untersuchten Elemente ohne zusätzlichen Schutz zeigen, wie bereits bei den Messungen der Chargen VS_{IC} und VS_{IC}^{DS} , signifikante Signaldrifts,

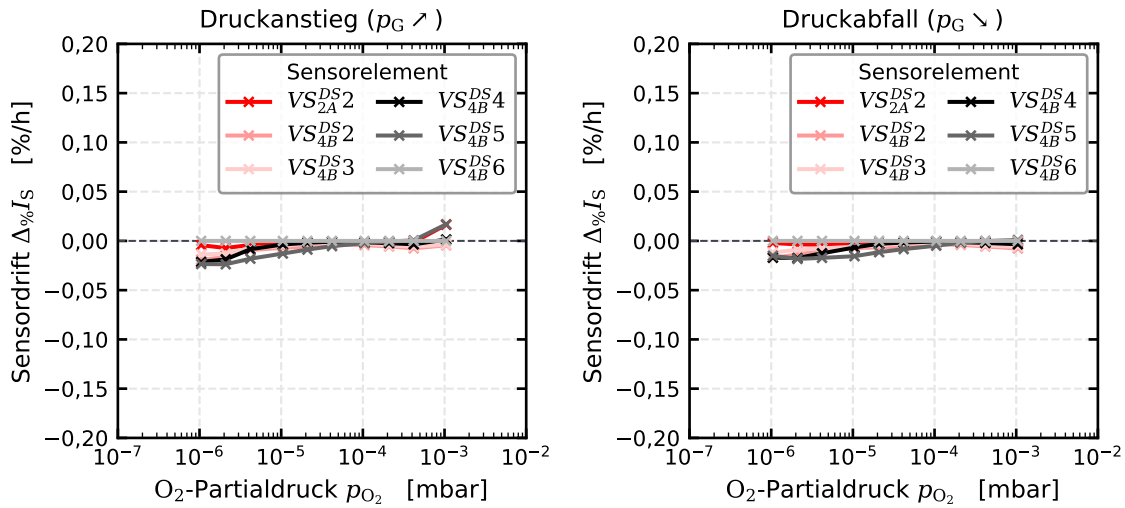


Abbildung 8.29.: Sensor drift von Deckschicht-Sensoren bei $TF = 3,4$

die für Sensor VS_{4B1} in Abbildung 8.30 exemplarisch dargestellt sind. Verglichen mit den Versuchen der älteren Sensorelemente, wie beispielsweise Sensor VS_{1C2} in Abbildung 8.16, ist die Drift bei der neuen überarbeiteten Sensorcharge verringert. Dies ist vermutlich auf die im Kontext der Sensorüberarbeitung reduzierte Rissanfälligkeit des Elektrolyts während der Produktion durch dünnere Schichten und schonenderes Sintern zurückzuführen. Aber auch die Abrundung der Elektrodengeometrie zur Vermeidung von Spannungsüberhöhungen durch einen Spitzeneffekt kann neben dem veränderten Heizlayout in Vierleiterkonfiguration zur Verbesserung der Stabilität beitragen.

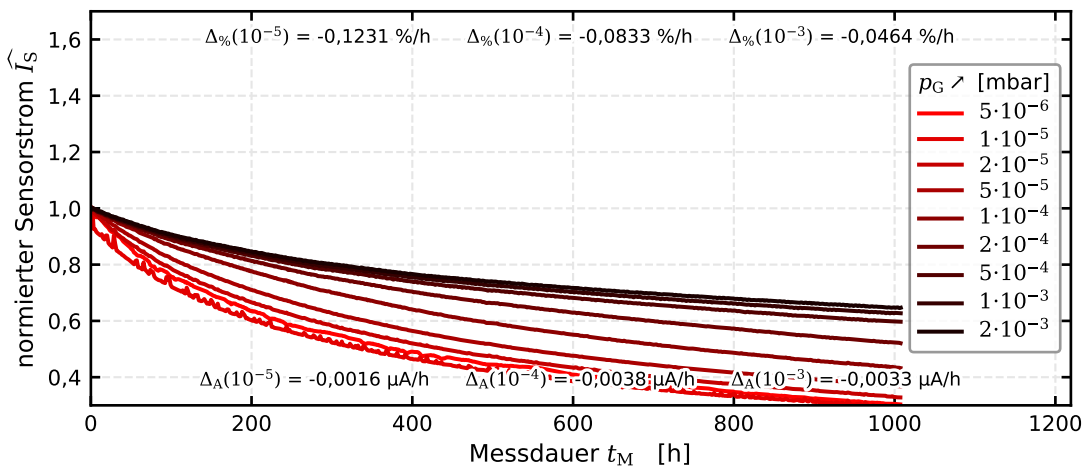


Abbildung 8.30.: Normiertes Messsignal bei der Langzeit-Druckstufenfahrt von Sensor VS_{4B1}

Hinsichtlich der Kennlinien in Abbildung 8.31 ist einerseits die bereits in der zeitlichen Darstellung aus Abbildung 8.27 klar erkennbare unterschiedliche Signalthöhe auszumachen, andererseits fällt auf, dass die Kennlinie des Sensors ohne Deckschicht (VS_{4B1}) in dieser Darstellungsart deutlich stärker gekrümmt ist. Die assoziierten Fits sind hier deutlich schlechter und laufen in die eingestellte obere Begrenzung des Exponenten von 2,0. Die bezüglich des O₂-Partialdrucks deutlich früher beginnende Kennlinienkrümmung ist auf Sättigungserscheinungen der Ionenleitung zurückzuführen, da die angelegte konstante Pumpspannung an der Anode $U_A = 300 \text{ mV}$ in Kombination

offensichtlich nicht mehr ausreicht, um den auftreffenden Sauerstoff zu leiten und der Sensor folglich nicht mehr in einem diffusionsbegrenzten Bereich betrieben wird (vgl. Abschnitt 3.2.4).

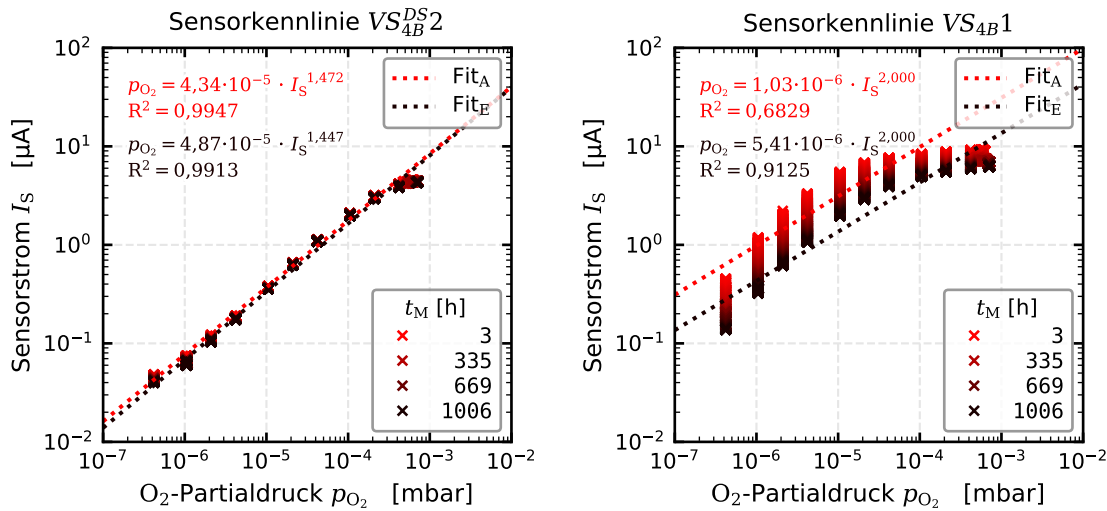


Abbildung 8.31.: Sensorkennlinienvergleich bei der Langzeit-Druckstufenfahrt mit und ohne Deckschicht

Im Hinblick auf die Signaldrift verhalten sich die weiteren drei untersuchten Sensoren ohne Deckschicht ähnlich, wobei zwei Elemente leicht abweichend parametrisiert waren, da diese parallel an anderen Prototypen-Elektroniken getestet wurden. Somit lässt sich, basierend auf den Vergleichsmessungen der Charge VS_{1C} und VS_{1C}^{DS} sowie der Messungen der Charge VS_{4B}^{DS} , eine signifikant erhöhte Sensorstabilität durch die zusätzliche Aufbringung einer keramischen Deckschicht aus Al_2O_3 feststellen. Es ist als Hypothese davon auszugehen, dass diese zusätzliche Schicht für eine zusätzliche mechanische Stabilisierung der Platin-Elektroden sorgt, insbesondere gegenüber thermischen Wechselbelastungen. Das Platin ist dementsprechend zwischen zwei Keramiksichten, dem Elektrolyt einerseits und der Deckschicht andererseits, eingespannt, sodass der Freiheitsgrad einer Formänderung senkrecht zur Sensoroberfläche eingeschränkt wird. Aber auch eventuelle Schubspannungen durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten werden durch die beidseitige Fixierung vermindert, dies erfolgt in Analogie zu einem beidseitig eingespannten Balken unter mechanischer Last.

8.3.3. Sensor-Ansprechzeiten in Abhängigkeit von der Deckschicht

Neben einem reproduzierbaren, zeitlich stabilen Sensorsignal ist die Ansprechzeit für die Funktion als Sensor essentiell, insbesondere dann, wenn dieser als Messeinrichtung für einen technischen Prozess dienen soll. Abbildung 8.32 zeigt anhand von Sensorelement $VS_{4B}^{DS} 2$ exemplarisch die Ansprechzeiten der Charge VS_{4B}^{DS} . Grundsätzlich ist eine klare Abhängigkeit vom O_2 -Partialdruck, der über den Gesamtdruck p_G mit technischer Luft vorgegeben wird, zu erkennen. Die Ansprechzeiten liegen bei diesem Sensorelement grundsätzlich im Bereich von mehreren Sekunden und nehmen zu größeren Drücken ab. Auch lässt sich feststellen, dass die Ansprechzeit bei Druckabfall leicht höher ist als bei einem Druckanstieg. Bereits anhand dieser Messdaten ist die Relevanz der neuentwickelten Druckregelung aus Abschnitt 6.3 zu erkennen, da diese die Datenanalyse hinsichtlich Sensoransprechzeiten im Sekundenbereich innerhalb einer Standard-Druckstufenfahrt ermöglicht.

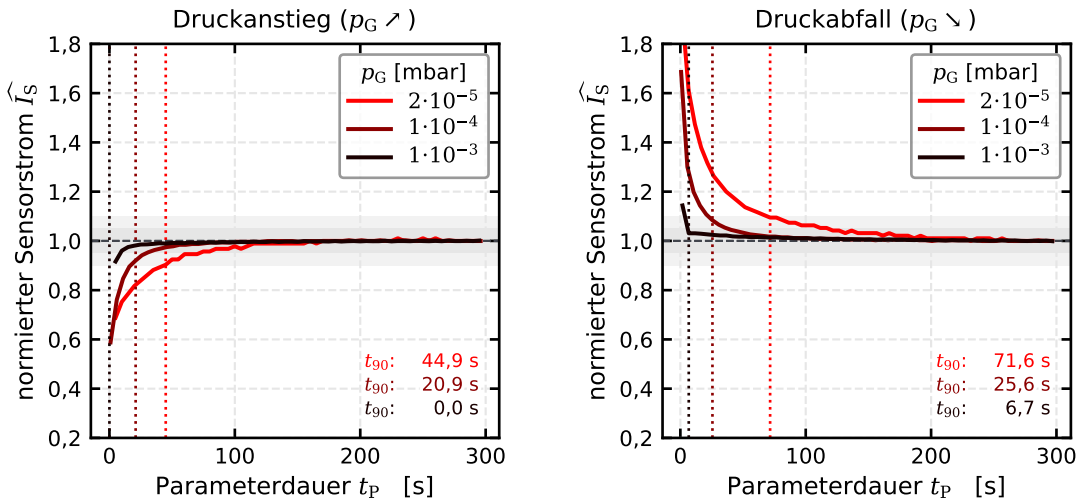


Abbildung 8.32.: Ansprechzeiten von Sensor $VS_{4B}^{DS} 2$ bei der Langzeit-Druckstufenfahrt

Vergleicht man die Ansprechzeiten der Sensorelemente mit Deckschicht ($VS_{4B}^{DS} 2$, $VS_{4B}^{DS} 3$) mit den Varianten ohne zusätzliche Schicht ($VS_{4B} 1$, $VS_{4B} 2$), so erkennt man anhand von Abbildung 8.33 eine klare Steigerung der Ansprechzeiten durch die zusätzliche Deckschicht. Hierbei handelt es sich wiederum um eine exemplarische Auswahl an Messdaten, die übrigen untersuchten Sensorelemente befinden sich innerhalb der Streubreite, wobei es Abhängigkeiten von der jeweiligen Sensorparametrierung gibt, die in Kapitel 9 näher erläutert werden. Auch die systematische Abhängigkeit der Ansprechzeiten vom zu messenden Druck zeigt sich in dieser Kennliniendarstellung bei beiden Sensorvarianten deutlich und ist somit nicht auf die zusätzliche Deckschicht zurückzuführen. Ungeachtet dessen ist Diffusion ein möglicher Erklärungsansatz, einerseits über Oberflächendiffusion des Sauerstoffs auf den Elektroden, andererseits in den Zwischenräumen der porösen Elektrodenmorphologie über Random-Walks in der Gasphase.

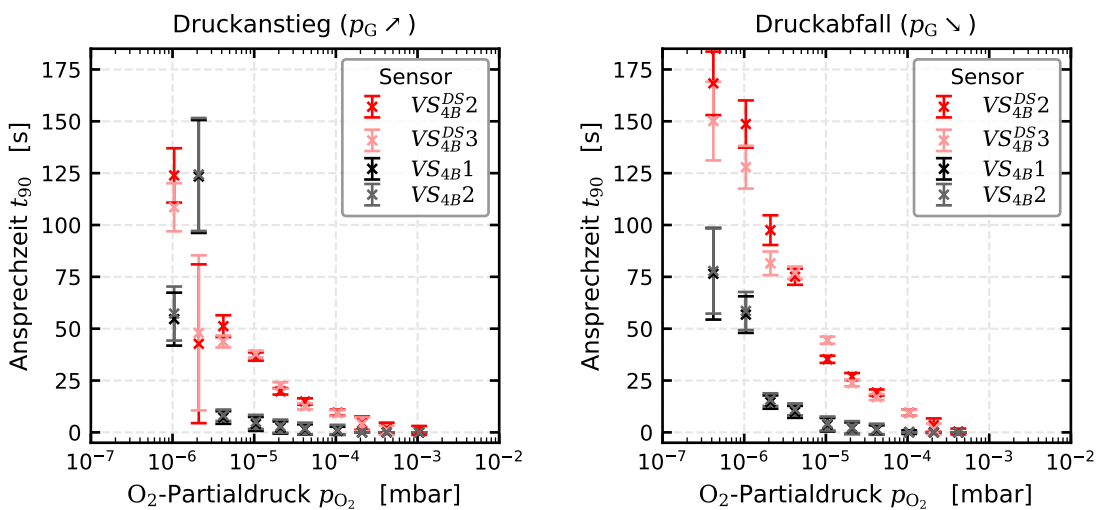


Abbildung 8.33.: Vergleich der Sensor-Ansprechzeiten in Abhängigkeit von einer Deckschicht

8.3.4. Untersuchung der Sensormorphologie im REM-Bild

Neben den Sensormessungen im Betrieb mittels Druckstufenfahrt wurden zur überarbeiteten Sensorcharge mit Deckschicht auch REM-Aufnahmen gemacht und EDX-Messungen durchgeführt. Exemplarische REM-Aufnahmen zur Charge VS_{4B}^{DS} finden sich in Abbildung 8.34 für ein neues, ungebrauchtes Element, das dementsprechend keine eigene Identifikationsnummer erhalten hat. Die Deckschicht ist, wie bereits anhand der Lichtmikroskopiebilder in Abbildung 8.22 zu erkennen, geschlossen realisiert, wobei insbesondere in der REM-Aufnahme kleinere Unregelmäßigkeiten und ein Verlaufen der Schicht zur Berandung hin erkennbar sind. Es zeigt sich überdies eine körnige Struktur der ca. 13 μm dicken Deckschicht mit kleinen Poren, wodurch die Diffusion der O_2 -Moleküle durch diese Schicht begünstigt wird (vgl. Abbildung 8.35). Es ist anzumerken, dass der Übergangsbereich zwischen Elektroden und Deckschicht in den REM-Aufnahmen nicht scharf abgegrenzt ist. Es ist davon auszugehen, dass die Deckschicht bei der Herstellung einige der Oberflächenporen der Platinelektroden aufgefüllt hat.

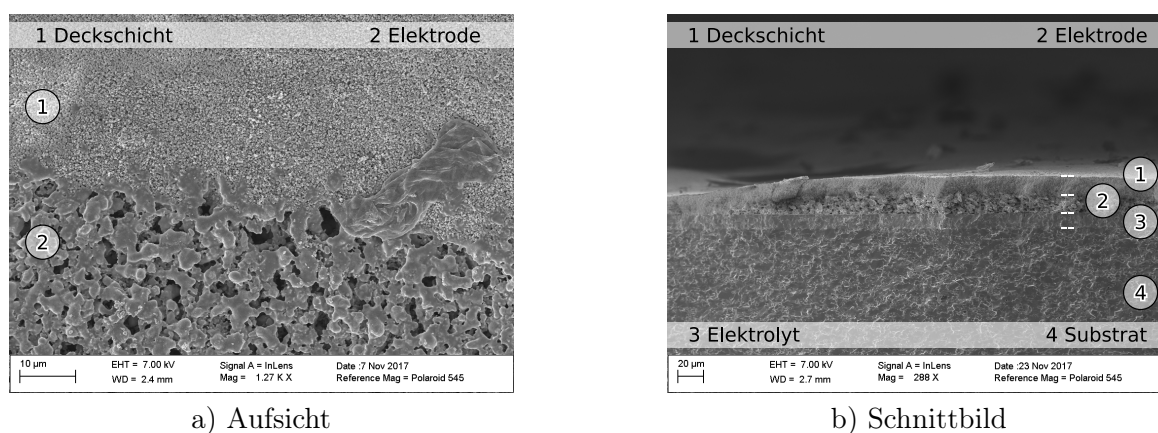


Abbildung 8.34.: REM-Aufnahmen der Elektrodendeckschicht von SD-Sensoren der Charge VS_{4B}^{DS}

Dies ist insbesondere in den EDX-Schnittbildern durch den sensitiven Bereich in Abbildung 8.35 zu erkennen. So ist das Aluminium-Signal aus Teilabbildung 8.35 a) einerseits in der porösen Deckschicht lokalisiert, als auch innerhalb des deutlich dichteren Untergrunds, der aus dem verwendeten Al_2O_3 -Substrat besteht, andererseits gibt es von der Deckschicht aus in Richtung Elektroden einen Übergangsbereich, in dem das Al_2O_3 auch in den Elektrodenporen zu finden ist. Für das Platin der Elektroden in Teilabbildung 8.35 a) ergibt sich die bereits von älteren Sensorelementen bekannte poröse Morphologie, die innerhalb einer Schichtdicke von ca. 16 μm lokalisiert ist. Aufgrund der Falschfarbendarstellung durch die EDX-Messung wird die Bestimmung der Schichtdicken erst möglich, da sich die Morphologien im Übergangsbereich nicht scharf genug voneinander abgrenzen. Der Elektrolyt lässt sich anhand von Teilabbildung 8.35 b) lokalisieren und die Schichtdicke auf ca. 11 μm bestimmen. Die Schicht ist ebenso dicht wie der Untergrund und ließe sich im REM-Bild deutlich schlechter vom Substrat unterscheiden. Neben dem Vorkommen von Zirkonium im Elektrolyten ist dieses Element auch noch im Bereich der Platinelektroden aufzufinden, da es sich bei diesen Elektroden wie bei den älteren Sensorchargen um ein Cermet aus Pt-YSZ handelt. Durch das Einbringen von YSZ in die Platin-Struktur und die zusätzliche Deckschicht aus Al_2O_3 , die zudem noch in die Elektrodenporen eingedrungen ist, ist davon auszugehen, dass diese Materialkomposition einen höheren Widerstand gegenüber Verformungen besitzt. So ähnelt das Verhalten des Cermets unter mechanischer Verformung grundsätzlich dem Verhalten von fremdelementdotierten Kristallkörpern, bei denen die Fremdelemente die notwendige Energie zur Verformung erhöhen. Dieses Vorgehen ist insbesondere für die mechanische Tragfähigkeit von Stahl im Vergleich

zu Eisen entscheidend. Darüber hinaus fixiert die Oberflächenkeramik die Elektroden hinsichtlich einer lateralen Morphologieumformung, insbesondere auch bei thermischen Wechselbelastungen und in geringerem Umfang auch hinsichtlich einer lateralen Änderung.

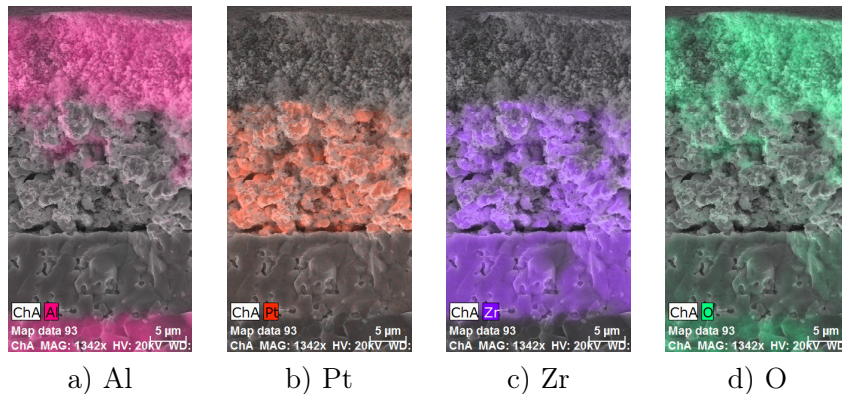


Abbildung 8.35.: Optimierte Siebdrucksensoren (VS_{4B}^{DS}) im REM+EDX-Querschnitt

8.4. Untersuchung von PVD-Sensor-Prototypen

Aufgrund der fertigungsbedingten Streuung der Sensorelemente im Siebdruckverfahren wurde eine reproduzierbare Herstellungsmethode gesucht. Insbesondere die Morphologie der Elektroden ist für die Signalbildung maßgeblich verantwortlich (vgl. Abschnitt 3.2.4) und im Siebdruckverfahren nicht wohldefiniert, sondern variiert von Sensorelement zu Sensorelement. Die Variation der Dreiphasengrenzengänge liegt im Siebdruckprozess begründet, sodass aufgrund der Geometriediskretisierung des Drucksiebs bei gleichzeitigem Druck mehrerer Elemente diese im Allgemeinen in ihrer Berandung unterschiedlich ausgeprägt sein können. Aber auch die relative Lage auf dem Drucksieb trägt zur Diversifizierung der Druckergebnisse bei (vgl. Abschnitt 4.1). Darüber hinaus sind die Druckergebnisse der Elektroden im Siebdruckverfahren von Porosität geprägt. Diese erschwert insbesondere die Analysen hinsichtlich einer hypothetischen, thermal induzierten Morphologieänderung und damit auch einer Änderung der Dreiphasengrenze als Ursache für eine Sensordrift. Ein direkter Nachweis war im Zuge dieser Arbeit nicht möglich und Vergleiche zwischen Individuen sind aufgrund der komplexen individuellen Strukturierung nicht aussagekräftig. Eine alternative Fertigungsmethode mit definierbarer Morphologie lässt sich in Form eines lithographiegestützten PVD-Verfahrens (vgl. Abschnitt 4.3) auch in der Literatur [213–215] finden, wenn auch nicht für amperometrische O_2 -FES.



Abbildung 8.36.: Mikroskopaufnahme eines PVD-Sensors (PVD_{IA1})

Am ISE entstanden im Zuge gemeinsamer Forschungstätigkeiten verschiedenartige PVD-Sensoren. In Abbildung 8.36 ist eine Variante mit vollflächigen Al_2O_3 -Deckschichten auf beiden Seiten dargestellt. Es handelt sich um die identische Geometrie wie bei den überarbeiteten Siebdruckelementen der Chargen VS_{4x} . Abweichend von den Siebdruckelementen ist dieser Sensor ohne zusätzliche

Kontaktpads hergestellt, sodass Elektrodenstruktur bzw. die Heizung mit ihren jeweiligen Kontaktstellen in einer Schicht vereint ist. Bei dem Substrat handelt es sich wie bei den Siebdruckelementen um Al_2O_3 mit einer Reinheit von ca. 96 %_m (*Rubalit 708s* von *CeramTec*). Abweichungen gibt es jedoch hinsichtlich der Schichtmaterialien. Die metallischen Schichten bestehen aus reinem Platin, ohne Zusätze wie beispielsweise Glas bei der Heizung oder YSZ bei den Elektroden, die bei den Siebdruckelementen hinzugefügt werden. Der Elektrolyt ist im Gegensatz zu den Siebdruckelementen höher mit Yttrium dotiert. Während die Siebdruckelemente auf 8YSZ basieren, wurde der Elektrolyt vom Autor für diese Fertigungsreihen auf 10YSZ festgelegt. Die Anschaffung von Sputter-Targets für die PVD ist kostenintensiv, daher ist die Möglichkeit zu Materialvariationen bei diesen aus wirtschaftlichen Gründen eingeschränkt und im vorliegenden Fall auf ein Material begrenzt. Die Wahl auf 10YSZ fällt aufgrund des Phasendiagramms aus Abbildung 3.6 zugunsten höherer Dotierungen, um die kubische Phase weiter zu stabilisieren, auch wenn aus der Literatur eine Abnahme der Ionenleitfähigkeit [80] bekannt ist. Von Vorteil ist hingegen, dass das Risiko einer Kristallphasenumwandlung durch thermische und damit auch aufgrund der Materialkompositionen mechanische Belastungen minimiert wird, da bei dieser Dotierung die kubische Kristallphase über einen deutlich größeren Temperaturbereich der einzige stabile Zustand ist, während bei 8YSZ im Bereich der Betriebstemperaturen auch die tetragonale Phase sowie die monokline Phase auftreten können, insbesondere bei einer Langzeitexposition.

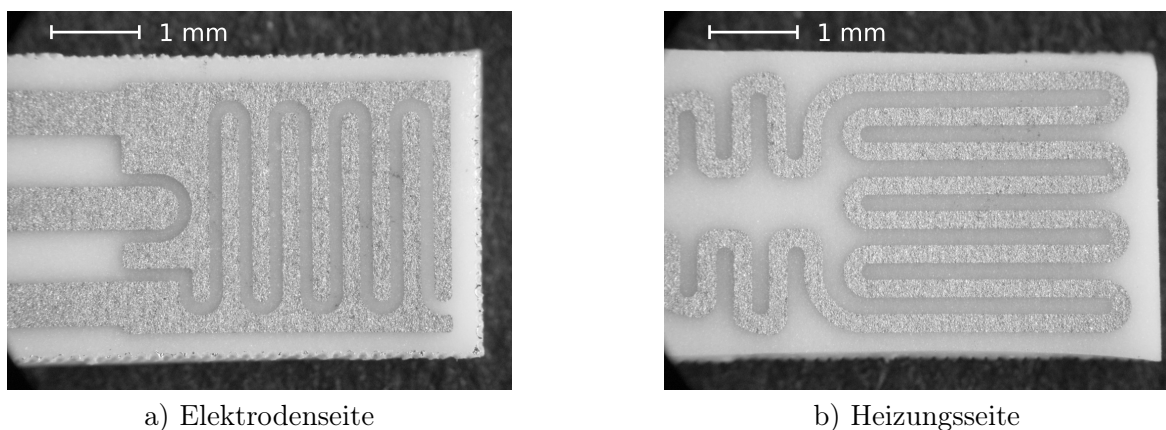


Abbildung 8.37.: Mikroskopaufnahme eines PVD-Sensors im Detail (PVD_{1A1})

Betrachtet man die morphologische Realisation von Elektroden und Heizung in Abbildung 8.37, lässt sich bereits bei relativ geringer Vergrößerung eine signifikante Verbesserung der Geometrie-wiedergabe gegenüber den Siebdruckelementen in Abbildung 8.13 und 8.22 beobachten. Da es sich um Auflichtaufnahmen eines Lichtmikroskops handelt, sind Streureflexionen auf der Platinoberfläche zu beobachten, die durch die Rauigkeit der Substratoberfläche verursacht werden. Neben dem hier exemplarisch gezeigten Sensorelement ohne Deckschichten wurden zur Stabilisierung auch weitere Elemente mit Deckschichten auf Heizung und Elektroden angefertigt.

Die Fertigung von Sensorelementen mit dünnen, wohldefinierten Schichten im PVD-Verfahren ermöglicht auch eine genauere Analyse aller Sensoreffekte, wie beispielsweise das zeitlich transiente Verhalten bei Druckänderung, oder aber eine Sensoralterung, da für diese Elemente weniger unsichere Annahmen getroffen werden müssen. Basierend auf den verbesserten und automatisierten Labor-Messaufbauten können so Sensorcharakteristika erfasst und analysiert werden.

8.4.1. Sensorcharakterisierung über Messungen von Druckstufenfahrten

Wie auch bei den Siebdruckelementen ist die Bestimmung des Widerstand der Sensorheizung maßgeblich für die spätere Sensorfunktion und anhand der Widerstandsvariation der einzelnen Sensorelemente lässt sich auch direkt eine vergleichsweise zugängliche Aussage über die Reproduzierbarkeit des Herstellungsprozesses treffen. Die vermessenen Kaltwiderstände R_0 der PVD-Sensoren der Charge PVD_2 sind in Abbildung 8.38 dargestellt. Die Messung erfolgte über die Kontaktierung der Sensorelemente mithilfe des neuentwickelten Sensoradapters durch ein Multimeter des Typs *Model 2100* von *Keithley Instruments Inc.* bei Raumtemperatur mit der Rückrechnung auf den Kaltwiderstand R_0 bei 0°C . Die Variation der Messergebnisse im Umfang von 8 bis 16 Einzelmessungen je Art liegt im Bereich von ca. 3% und auch zwischen den einzelnen Chargenvarianten sind die Unterschiede lediglich in dieser Größenordnung ausgeprägt. Verglichen mit den teils erheblichen Streuungen der Siebdruckelemente in Abbildung 5.8, sind diese Abweichungen im Bereich der besten Siebdruckchargen einzuordnen. Da die Streuungen der Siebdruckelemente mit geringer Varianz trotz klarer definierbarer Geometrie nicht übertroffen werden, ist davon auszugehen, dass der PVD-Herstellungsprozess noch weiter optimiert werden kann. Zudem spielt bei diesen dünnen Elementen im Bereich von 250 nm – 850 nm Schichtdicke der Heizerwendel auch die Rauigkeit des Substratuntergrunds eine wesentliche Rolle.

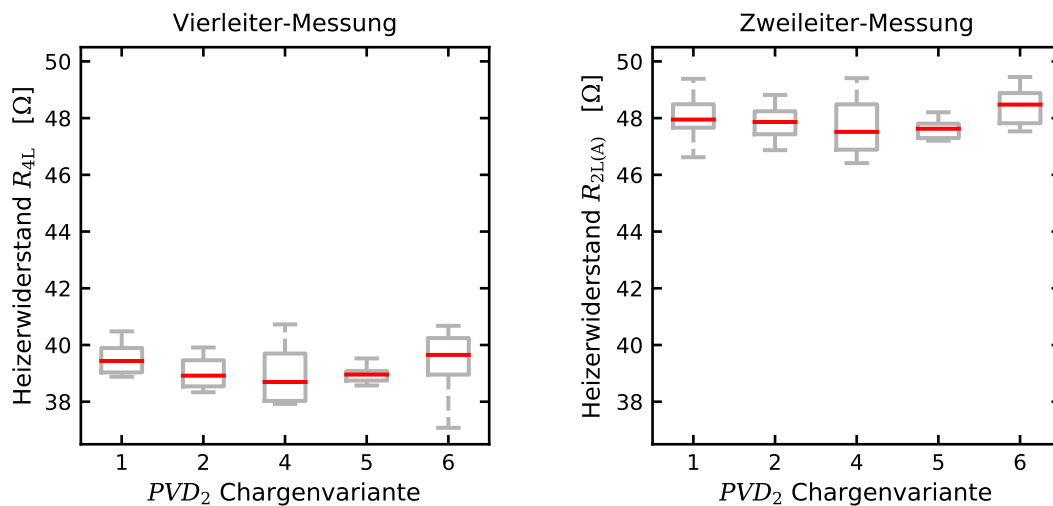


Abbildung 8.38.: Ergebnisse der Heizerwiderstandsvermessung bei PVD-Vierleiterheizungen

Auch bei den vergleichenden Einzelmessungen der vier Kontakte der Heizerwendel, die in Abbildung 8.39 dargestellt sind, ist noch weiteres Verbesserungspotential zu erkennen, da sich die Variationen hier in einem Bereich von ca. 5% bewegen. In Anbetracht der generellen Größe des Kaltwiderstands R_0 von etwa $40\ \Omega$ scheidet die VacuTronic zum Sensorbetrieb aus, da diese einen Regelbereich mit der Obergrenze von lediglich $30\ \Omega$ ermöglicht. Daher müssen die PVD-Sensorelemente mit der neuentwickelten modularen Laborelektronik betrieben werden, die über das Heizungsmodul H_{50} einen Spannungsbereich bis zu $50\ \text{V}$ erlaubt.

Zur Charakterisierung des Sensorsignals kann, wie bereits bei den Siebdruckelementen, auf eine automatische Druckstufenfahrt zurückgegriffen werden, die im zyklischen Ablauf in Abbildung 8.40 dargestellt ist. Bei der hier gewählten Messung handelt es sich um die erste stabile Langzeitmessung mit einem PVD-Element der Kennung $PVD_{2A}^{DS} 1$. Dieses Element ist aufgrund einer Deckschicht von ca. $50\ \text{nm}$ YSZ in der Lage, die Druckstufen drifftfrei abzubilden und besitzt in Analogie zu den Siebdruckelementen (vgl. Abbildung 8.27) eine Limitierung des Ansprechverhal-

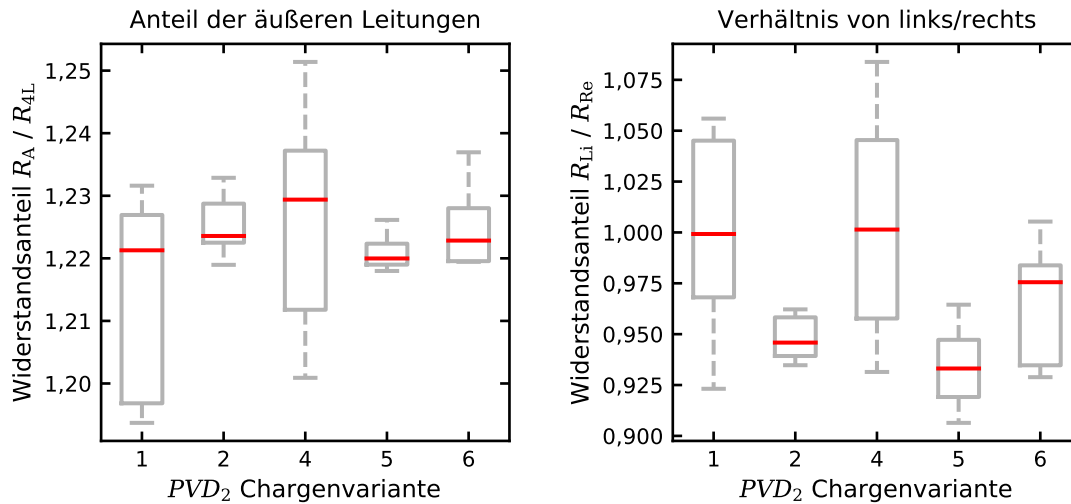
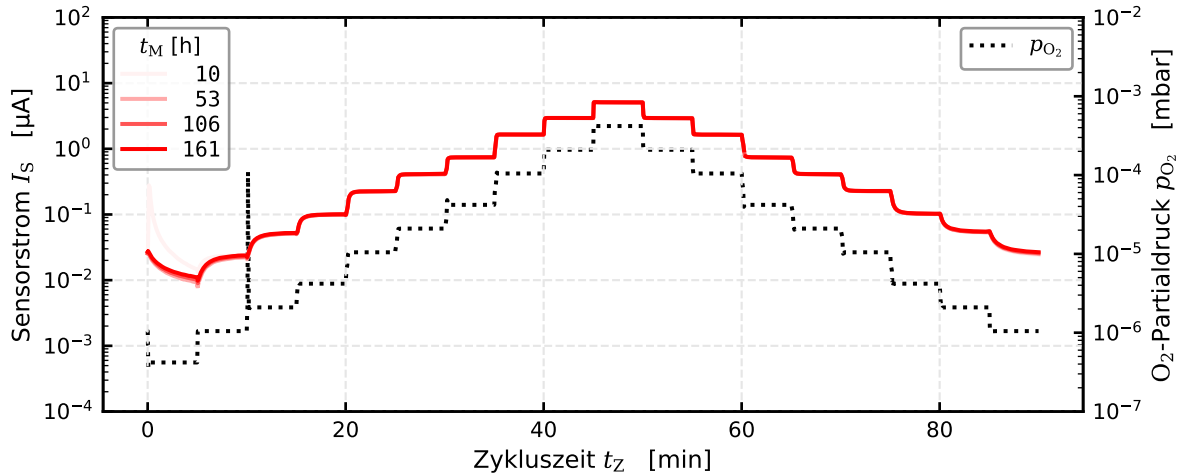


Abbildung 8.39.: Widerstandsanteile der Leiterbahnen bei PVD-Vierleiterheizungen

tens hin zu niedrigeren O_2 -Partialdrücken p_{O_2} . Somit ist der mögliche Einsatzbereich als Sensor auch bei den PVD-Elementen mit Deckschicht auf ca. $p_{O_2} \approx 1 \cdot 10^{-5}$ mbar nach unten beschränkt. Dieses Sensorelement verfügt über Elektrolyt und Elektroden mit ca. 200 nm Dicke und eine ca. 50 nm dicke Elektrodendeckschicht aus 10YSZ, die überdies als zusätzlicher Elektrolyt fungiert. Die grundlegende Sensorparametrierung ist auch bei diesem Sensorelement auf eine konstante Anodenspannung U_A und einen Temperaturfaktor $TF = 3,4$ bei automatischer Messbereichsumschaltung eingestellt.


 Abbildung 8.40.: Zeitverlauf einer Druckstufenfahrt eines PVD-Sensors ($PVD_{2A}^{DS} 1$) bei $TF = 3,4$

Für die Sensorkennlinie ergibt sich in Abbildung 8.41 für einen Temperaturfaktor $TF = 3,4$ eine Fit-Güte von ca. $R^2 = 0,998$. Ein klares systematisches Abknicken der Kennlinie im höheren Druckbereich ist nicht zu beobachten. Bei einem Temperaturfaktor $TF = 3,1$ hingegen verschlechtert sich die Güte des Fits aufgrund des Abknickens der Sensorkennlinie über ca. $p_{O_2} \approx 1 \cdot 10^{-4}$ mbar, jedoch sind beide dargestellten Messreihen über 150 h als stabil zu klassifizieren.

Betrachtet man die Ansprechzeiten dieses Sensorelements in Abbildung 8.42, so lässt sich wiederum die systematische Abhängigkeit der Ansprechzeit vom O_2 -Partialdruck p_{O_2} erkennen. Auch bei diesem Sensorelement nimmt die Einstellung des Endwerts Zeiten im Sekundenbereich in

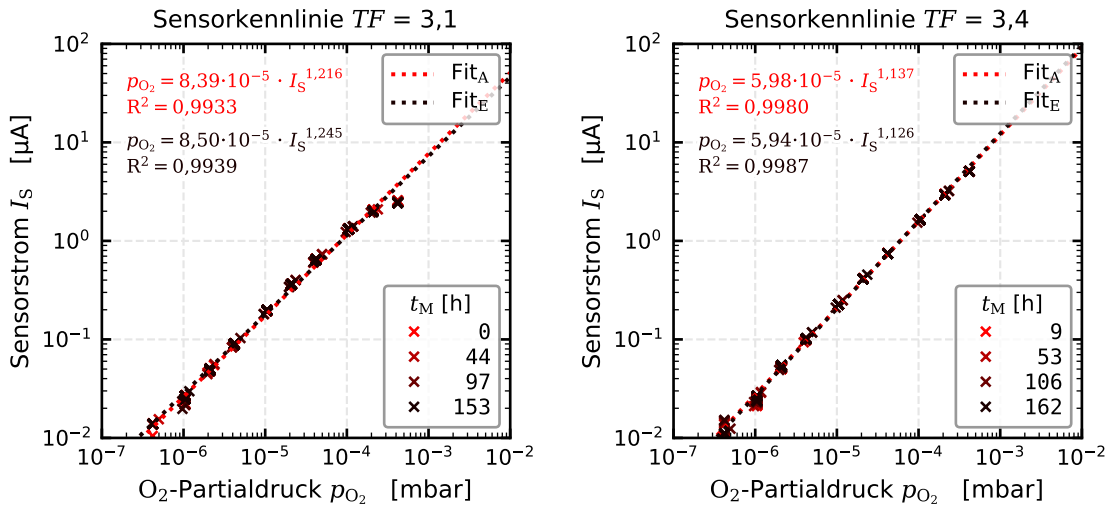


Abbildung 8.41.: Stabile Kennlinien eines PVD-Sensors ($PVD_{2A}^{DS} 1$) bei konstanter Anodenspannung $U_A = 300$ mV

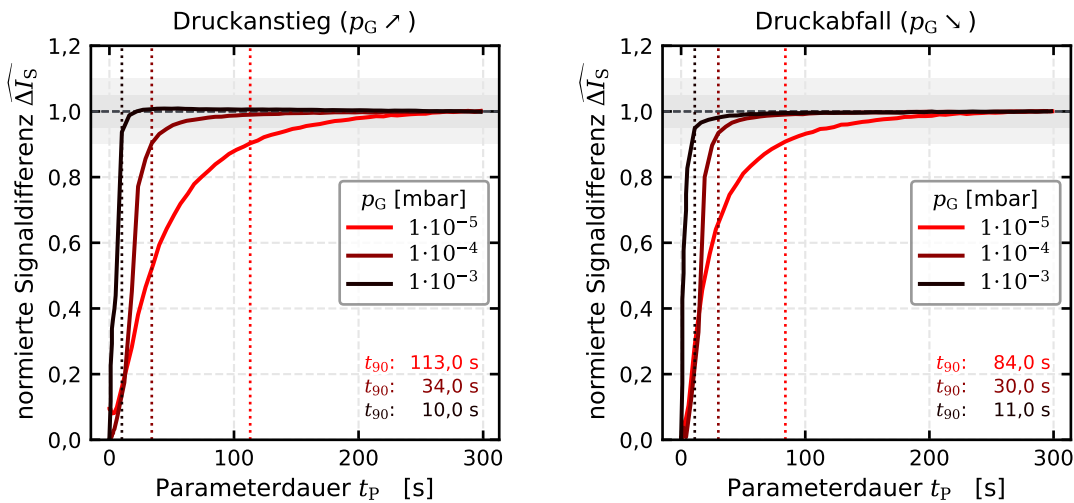


Abbildung 8.42.: Ansprechzeit eines PVD-Sensors ($PVD_{2A} 1$) bei $TF = 3,0$

Anspruch. Aufgrund der Verwendung der Messkammer V_{100} zusammen mit der neuentwickelten Laborelektronik können die Ansprechzeiten aufgrund des dynamisch um Parameteränderungen anpassbaren Messintervalls im Rahmen der Limitierung durch den Druckregler genauer aufgenommen werden.

Auch bei den Messungen mit PVD-Sensorelementen wurden direkte Vergleichsmessungen zwischen Sensorelementen mit und ohne Deckschicht durchgeführt. Hinsichtlich der Ansprechzeit findet sich ein Vergleich zwischen Deckschicht-Sensoren ($PVD_{2B}^{DS} 1$ und $PVD_{2B}^{DS} 2$) und ohne Deckschicht ($PVD_{2B} 1$ und $PVD_{2B} 2$) bei $TF = 2,9$ in Abbildung 8.43. Ebenso wie bei siebdruckbasierten Sensorelementen besitzen die Sensoren mit Deckschicht signifikant höhere Ansprechzeiten im Vergleich zur deckschichtlosen Variante. Beide Varianten zeigen auch noch eine klare systematische Druckabhängigkeit der Ansprechzeiten, die vermutlich auf die Oberflächendiffusion des Sauerstoffs auf der Platinoberfläche zurückzuführen ist.

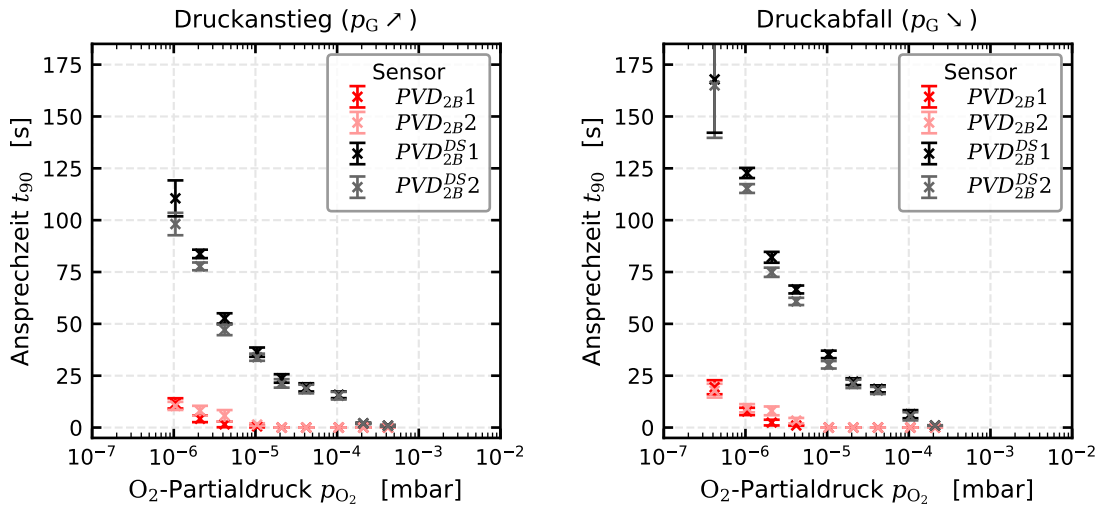


Abbildung 8.43.: Ansprechzeit von PVD-Sensoren mit (PVD_{2B}^{DS}) und ohne Deckschicht (PVD_{2B}) bei $TF = 2,9$

8.4.2. Analyse der Elektrodenalterung bei PVD-Sensoren

Basierend auf der Hypothese einer Signalinstabilität aufgrund einer morphologischen Elektrodenalterung ist die Untersuchung der Dünnschichtelektroden hinsichtlich Morphologieänderungen zweckmäßig. Abbildung 8.44 zeigt den grundsätzlichen Einfluss einer zusätzlichen Deckschicht (Al_2O_3) auf die Schichtstabilität. Hierbei wurde ein Sinterofen des Typs *HT-16* der Firma *Nabertherm GmbH* zur gezielten Alterung von Sensorelementen genutzt. Zur unterschiedlichen Alterung von Sensorelementen mit Deckschicht wurden mit $600^\circ C$ und $950^\circ C$ zwei Temperaturen für jeweils 2 h konstant gehalten und die Proben anschließend im Durchlichtverfahren optisch mikroskopiert. Aufgrund der hohen Absorptionsfähigkeit der Platinschicht ist diese im Lichtmikroskopbild dementsprechend als dunkel wahrzunehmen, während das Substrat durchscheinend ist und die helleren Bereiche bildet. Die Aufnahme beschränkt sich auf den Übergangsbereich zwischen Deckschicht und Zuleitung der Elektroden. Während bei der Alterung mit $600^\circ C$ kaum Unterschiede innerhalb der Platinbereiche zu sehen sind, offenbart die Alterung bei $950^\circ C$ klare Degenerationserscheinungen im Zuleitungsbereich ohne Deckschicht. Teilabbildung 8.44 b) zeigt diesen Übergangsbereich im Detail, so lässt sich keine größere Degeneration im linken Bereich der Deckschicht ausmachen, während der ungeschützte Bereich kleinere Platin-Cluster bildet und die ursprünglich durchgehende Platinschicht aufgelöst ist, wodurch auch die elektrische Leitfähigkeit der Zuleitung unterbrochen ist.

Entsprechend der erprobten Temperaturfaktoren von bis zu $TF = 3,5$ handelt es sich bei der Elektrodenalterung im Sinterofen bei $950^\circ C$ um eine Temperatur, die im regulären Sensorbetrieb nicht erreicht wird. Die hier sichtbaren Effekte simulieren somit einen Alterungsprozess, der über deutlich längere Zeiträume zu erwarten wäre. Da es sich bei den PVD-Funktionsschichten um verhältnismäßig dünne Schichten mit relativ großer Oberflächenausdehnung handelt, ist davon auszugehen, dass sich auch bei regulären Sensorbetriebstemperaturen bereits nach kurzer Beobachtungsdauer signifikante Änderungen der Morphologie ergeben sollten. Dies ist insbesondere deshalb zu erwarten, da Signaldrifts bei einigen älteren Siebdruckelementen unmittelbar bei Betriebsbeginn eindeutig messbar werden. Dementsprechend wurden PVD-Elemente mit (PVD_{2B}^{DS}) und ohne Deckschicht (PVD_{2B}) ausgewählt und über eine Woche mit Temperaturfaktoren bis zu $TF = 3,3$ ohne Anlegen einer Anodenspannung betrieben. Das Sensorelement ohne Deckschicht ($PVD_{2B}1$) ist in Abbildung 8.45 nach dieser Alterungsprozedur als Durchlichtaufnahme der opti-

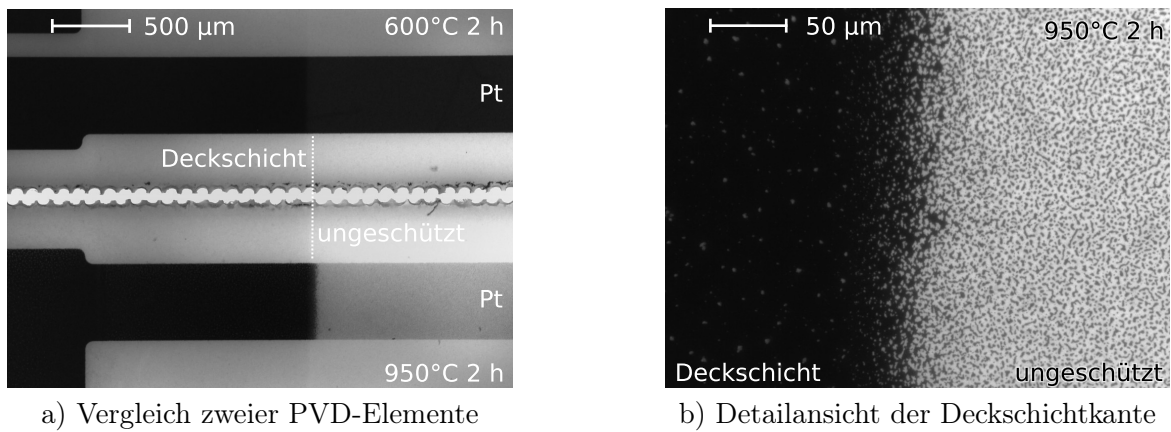


Abbildung 8.44.: Im Sinterofen thermisch gealterte PVD-Elektroden mit Deckschichtkante (Al_2O_3)

schon Mikroskopie zu sehen. Verglichen mit dem Neuzustand lässt sich eine klare Wolkenbildung im Elektrodenbereich feststellen, die in der Abbildung von links nach rechts, also zur Sensorspitze hin zunimmt. Diese Zunahme entspricht auch dem zu erwartenden Temperaturprofil, da die Heizleistung hauptsächlich an der Sensorspitze aufgebracht wird und der Sensorfuß als Wärmesenke dient.

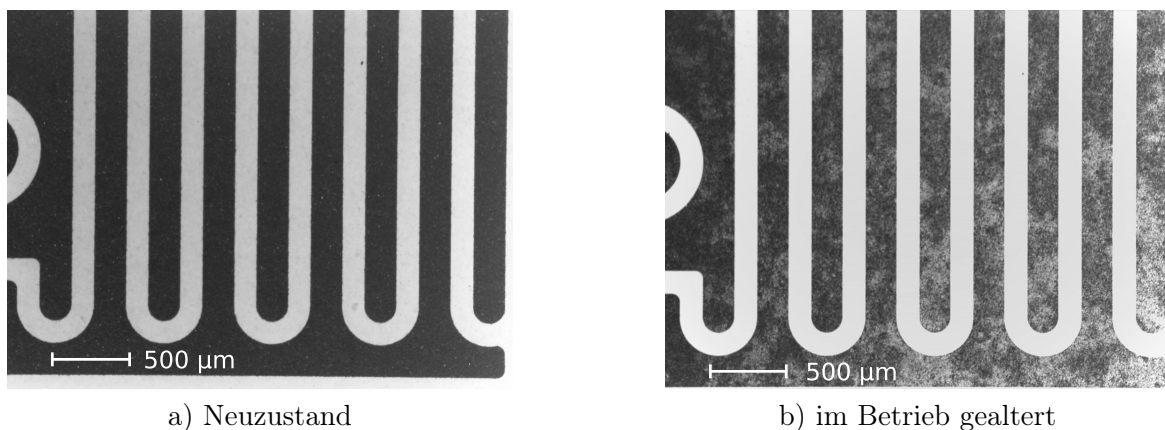


Abbildung 8.45.: PVD-VacuSen (PVD_{2B1}) ohne Elektrodenschutzschicht unter thermischer Beanspruchung (DL)

Untersucht man ein Sensorelement mit Deckschicht (PVD_{2B1}^{DS}) in Abbildung 8.46, so lässt sich zwischen dem Neuzustand und dem im Betrieb gealterten Zustand kein signifikanter Unterschied im optischen Mikroskopbild feststellen. Verglichen mit dem Sensorelement (PVD_{2B1}) aus Abbildung 8.45 wird die schützende Funktion der zusätzlichen Deckschicht (Al_2O_3), die in diesem Fall ca. 100 nm dick ist, deutlich, zumal beide Sensorelemente identisch parametrierung wurden und sich im selben Messzyklus befanden. Es wird deutlich, dass die Wolkenbildung im Bereich der Elektroden auf der Agglomeration des Platins zu kleineren Oberflächen basiert. Es ist davon auszugehen, dass der Prozess oberflächenenergiegesteuert ist und sich eine neue, energetisch günstigere Konfiguration ausbildet, sodass die Oberfläche bei gleichem Volumen abnimmt. Dementsprechend lassen sich ähnliche Tendenzen wie bei der kürzeren Alterung mit höherer Temperatur im Sinterofen in Abbildung 8.44 erkennen. Bei weiterem Betrieb ist mit einer fortschreitenden Alterung zu rechnen, sodass sich die Morphologie an Abbildung 8.44 annähert. Ähnliche Alterungserscheinungen dünner Platinschichten sind auch aus der Literatur bekannt [107,214,216]. Betrachtet man die ver-

änderte Geometrie der Elektrodenberandung und damit einhergehend auch die der kontaktierten Dreiphasengrenze, so ist eine Änderung des Sensorsignals zwingend. Zwar wird die Länge der Dreiphasengrenze insgesamt erhöht, jedoch ist der kleinere kontaktierte Bereich hierbei zu beachten, der zudem einen erhöhten Abstand zur Gegenelektrode besitzt. Dementsprechend ist mit geringeren Sensorströmen zu rechnen, die überdies mit einem früheren Kennlinienabknicken verbunden sein sollten, da wegen des erhöhten Elektrolytwiderstands aufgrund der größeren Weglänge höhere Spannungen zur Erreichung des Grenzstroms notwendig werden (vgl. Abschnitt 3.2.4).

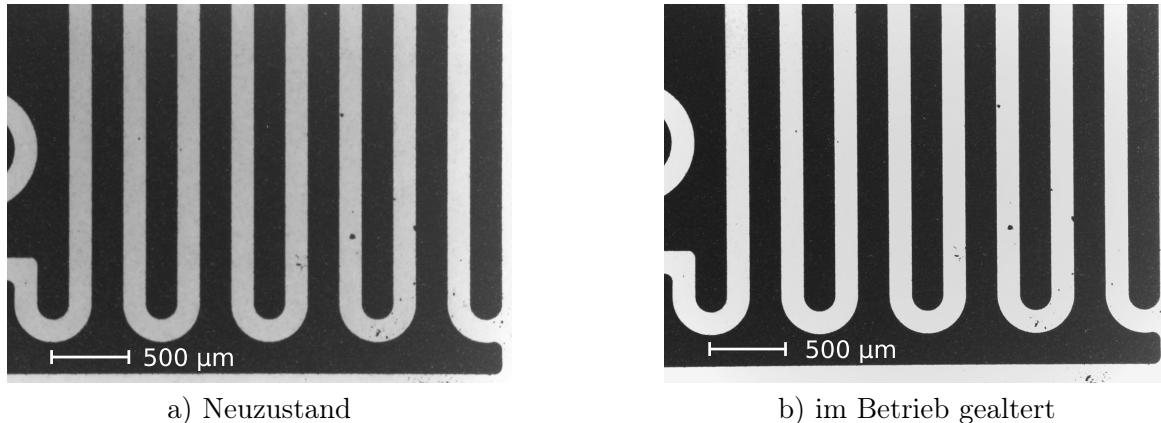
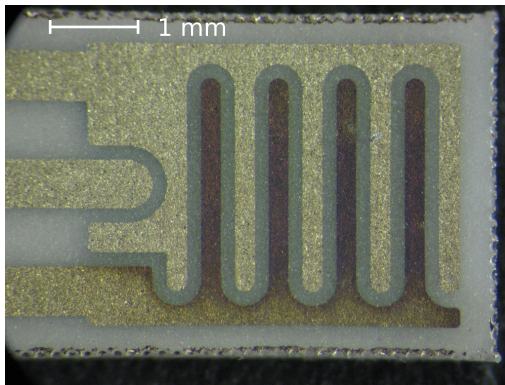


Abbildung 8.46.: PVD-VacuSen ($PVD_{2B}^{DS} 1$) mit Elektrodenschutzschicht (Al_2O_3) unter thermischer Beanspruchung (DL)

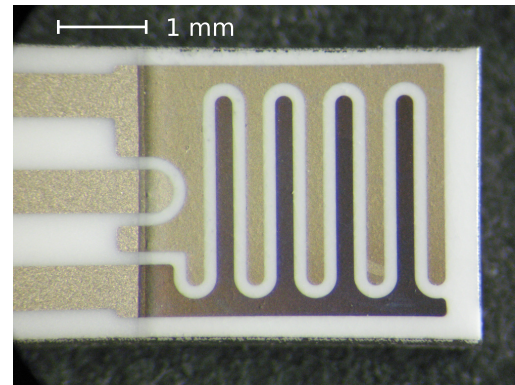
8.4.3. Untersuchung der Elektrodenverfärbung

Neben der thermisch induzierten Elektrodenalterung wurde in der Vergangenheit eine Verfärbung der Elektroden (vgl. Abbildung 8.18) im laufenden Betrieb bei geregelter Referenzspannung beobachtet. Ausgehend von diesen Ergebnissen, die bei besonders langen Sensorbetriebsdauern von Siebdruckelementen ohne mögliche klare Zuordnung zur angelegten Spannung oder der Temperatur beobachtet wurden, gilt es die Ursache dieser Elektrodenverfärbung genauer zu untersuchen. Eine mögliche Hypothese ist eine Platinoxidbildung aufgrund der angelegten Spannung. Höhere Spannungen begünstigen eine schnellere Bildung der Oxide. Aufgrund der dünnen und glatten Oberfläche der PVD-Sensorelemente bietet es sich an, diese Hypothese an diesen Elementen zu untersuchen. So können die PVD-Elemente durch Anlegen erhöhter Anodenspannungen $U_A = 1600 \text{ mV}$ zur Verfärbung der Kathode gebracht werden, was in Abbildung 8.47 für zwei unterschiedliche Elektrolytuntergründe dargestellt ist. Die Verfärbung ist klar auf die Kathode (in dieser Messung die untere/rechte Elektrode) begrenzt und wird zudem vom Elektrolytbereich limitiert. Außerhalb der Elektrolytfläche wird keine Verfärbung beobachtet. Neben der Abwesenheit von PtO bei den EDX-Untersuchungen der verfärbten Siebdruckelemente konnte dies jedoch auch nicht bei den PVD-Elementen nachgewiesen werden. Die Verfärbung kann durch eine Änderung der Oberflächenrauigkeit erklärt werden, wobei der Autor die Hypothese eines PtO-Einflusses auf die Kathodenfarbe, wenn auch nur als Zwischenschritt aufgrund der elektrolytischen Reaktionskette, nicht gänzlich verwirft.

Betrieibt man die PVD-Elemente mit niedrigeren Spannungen (beispielsweise $U_A = 300 \text{ mV}$) über längere Zeiträume, auch über Wochen hinweg, so ist, wie in Abbildung 8.48 a) gezeigt, keine Farbbänderung zu beobachten. Wird bei einem Betrieb mit erhöhten Spannungen $U_A = \mp 1600 \text{ mV}$ die Polarität jedoch gewechselt, so wird eine Verfärbung beider Elektroden vorgefunden, diese ist



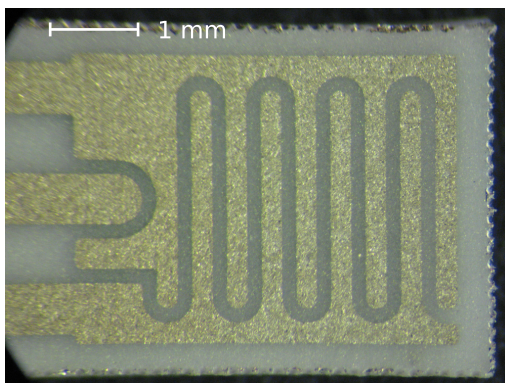
a) PVD-Elektrolyt ($PVD_{2B}^{DS} 3$)



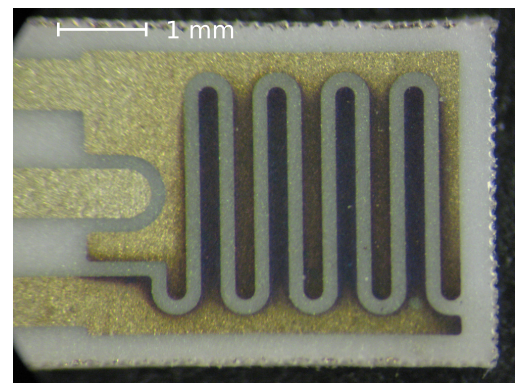
b) Siebdruck-Elektrolyt ($PVD_{1A}^{DS} 2$)

Abbildung 8.47.: Vergleich des Einflusses der Elektrolyt-Fertigung auf die Kathodenverfärbung bei $U_A = 1600 \text{ mV}$

typischerweise wie in Abbildung 8.48 b) dargestellt ausgeprägt. Hierbei ist die Polarität zu beachten. Bei näherer Betrachtung fällt auf, dass die obere Elektrode zwar verfärbt ist, jedoch die Verfärbung eine weniger dunkle Ausprägung besitzt. Dies ist in der Messanordnung begründet, bei der zuerst das negative Vorzeichen der Anodenspannung $U_A = -1600 \text{ mV}$ angelegt wurde und im Anschluss erst die positive Polarität. Somit ist davon auszugehen, dass sich die Verfärbung aufgrund der geänderten Polarität zurückgebildet hat, was eher für einen elektrochemischen Prozess wie beispielsweise eine Oxidation spricht als für die bloße Morphologieänderung der Oberfläche.



a) $U_A = 300 \text{ mV}$

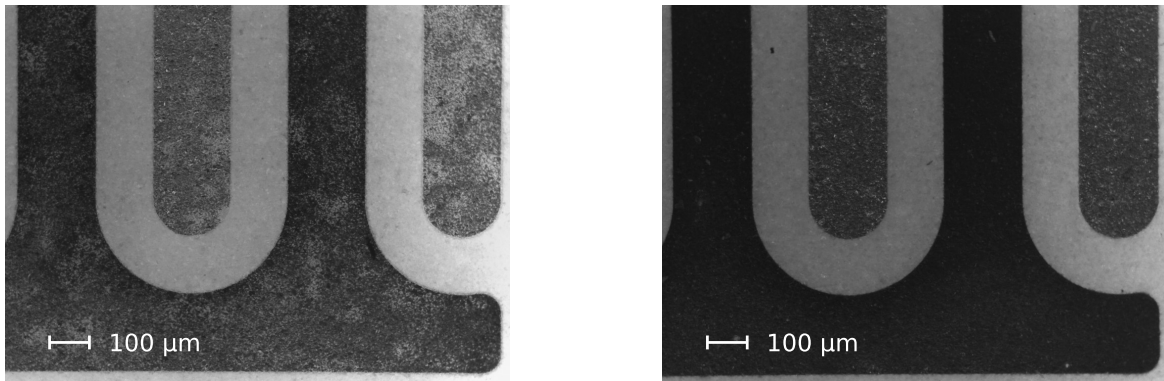


b) $U_A = \mp 1600 \text{ mV}$

Abbildung 8.48.: Vergleich des Spannungseinflusses auf die Elektrodenverfärbung bei Sensor $PVD_{2B}^{DS} 1$

Da es sich bei dem Sensorelement $PVD_{2B}^{DS} 1$ aus Abbildung 8.48 um das in Abschnitt 8.4.2 präsentierte Sensorelement mit Deckschicht handelt, ist diese Verfärbung nicht an die Abwesenheit einer Deckschicht gekoppelt, zumal alle weiteren in diesem Abschnitt dargestellten PVD-Sensorelemente mit Verfärbung Deckschichten besitzen. Angesichts der dünnen Deckschicht auf den PVD-Sensoren erscheint diese im Mikroskopbild als annähernd transparent, die sichtbare Kante der Deckschicht ist außerhalb der Bildausschnitte. Da die Elektrodenverfärbung bei den Siebdrucksensoren aufgrund der dort deutlich dickeren, undurchsichtigen Deckschichten nur bei Sensorelementen ohne Deckschicht beobachtet werden konnte, bietet sich unter Verwendung der PVD-Sensoren ein direkter Vergleich an. So ist in Abbildung 8.49 der Vergleich eines Sensorelements mit und ohne Deckschicht in einer Kombination aus Durchlicht und Aufsicht möglich. Bei dem Sensor ohne Deckschicht ($PVD_{2B} 3$) ist ebenfalls eine Morphologieänderung des Platins beider Elektroden zu

beobachten, während das Sensorelement mit Deckschicht ($PVD_{2B}^{DS} 3$) lediglich die Elektrodenverfärbung aufgrund der erhöhten Betriebsspannung $U_A = 1600 \text{ mV}$ aufweist. Teilabbildung 8.49 a) zeigt darüber hinaus nur leichte Unterschiede der thermischen Elektrodendegeneration beider Elektroden. Allerdings sind diese Sensorelemente nicht isotherm betrieben worden und angesichts der zu erwartenden Temperaturgradienten ist von einer umfassenderen Analyse abzusehen.



a) ($PVD_{2B} 3$) ohne Elektrodenschutzschicht

b) ($PVD_{2B}^{DS} 3$) mit Elektrodenschutzschicht

Abbildung 8.49.: PVD-VacuSen nach thermischer Beanspruchung und $U_A = 1600 \text{ mV}$ (DL)

8.4.4. Alterung der Sensorheizung bei PVD-Sensoren

Neben der Alterung der Elektroden erwiesen sich die PVD-Sensorelemente hinsichtlich der Heizung als instabil. Es kommt trotz eines Nachsinterzyklus nach der Herstellung der Schichten von 2 h Exposition im Sinterofen unter Luft bei 600°C typischerweise noch zu einer Änderung des Heizungswiderstands über die Betriebsdauer, insbesondere beim Erstbetrieb. Abbildung 8.50 zeigt die Ergebnisse der Kaltwiderstandsvermessung von Siebdruckelementen im Vergleich zu Sensoren der Charge PVD_{2B} in einer ausgedehnteren Messkampagne. Nach dem ersten Betrieb nimmt der Kaltwiderstand um ca. 10 % – 16 % relativ zur initialen Vermessung ab und ändert sich auch noch weiterhin kontinuierlich hin zu niedrigeren Werten. Diese systematische Abnahme kann durch eine Nachsinterung erklärt werden. So wachsen die Kristallkörner und tragen zu einer Absenkung des Leitungswiderstands bei. Ohne eine initiale Sinterung wären die Widerstandsänderungen deutlich stärker. Ein direkter Sensorbetrieb wurde getestet und führte meist zu einem Durchbrennen der Heizung aufgrund der Regelung auf einen festen Widerstand.

Neben der Widerstandsänderung wurden bei einigen Sensorelementen Heizungsausfälle beobachtet, die sich nicht auf die Widerstandsänderung zurückführen lassen. Die Ausfälle gehen mit einer Verfärbung der Heizerwendel einher, die bei allen untersuchten PVD-Elementen zu beobachten ist und exemplarisch in Abbildung 8.51 für ein ausgefallenes Sensorelement dargestellt ist. Insbesondere der Übergangsbereich oberhalb der Vierleiter-Zuleitungen hin zur eigentlichen Heizerwendel ist von diesen Verfärbungen betroffen. Es ist anzumerken, dass diese Verfärbung eine Wechselwirkung zwischen der Platinschicht und der darüber befindlichen dünnen Al_2O_3 -Schicht ist, die bei den jeweiligen Sensorvarianten in verschiedenen Dicken realisiert ist. Bei einer genaueren Betrachtung im EDX am Fraunhofer ISE in Freiburg konnte die Ursache der Verfärbung durch Migration von Na-Atomen aus dem Substrat hin zu den verfärbten Stellen identifiziert werden [217].

Hinsichtlich des konkreten Ausfallgrundes bei diesem Element bietet sich ein Mikroskopbild im Durchlichtverfahren an, das in Abbildung 8.51 b) zu finden ist. Bei ausreichender Vergrößerung wird offenbar, dass die Heizung an einer Stelle komplett mechanisch aufreißt. Es ergibt sich ein

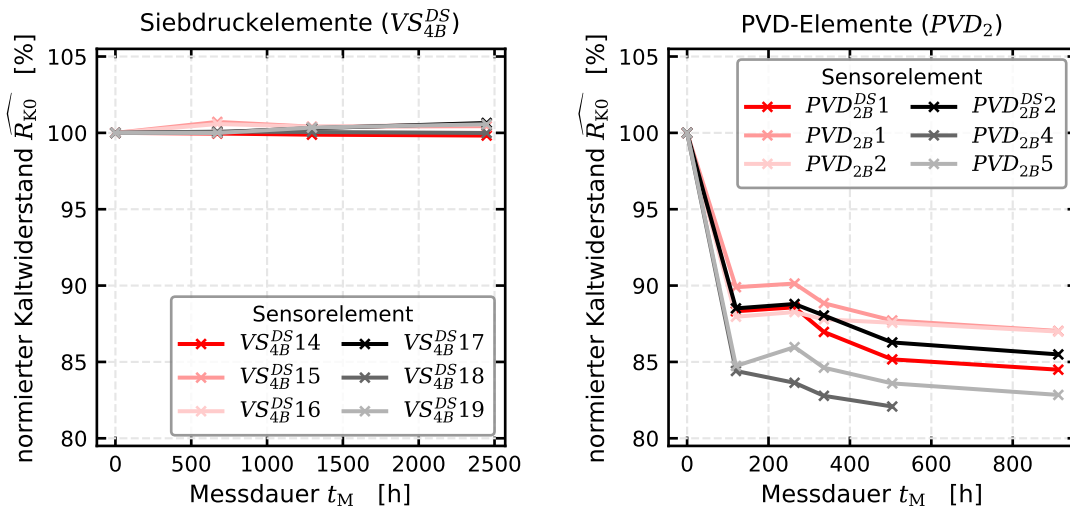
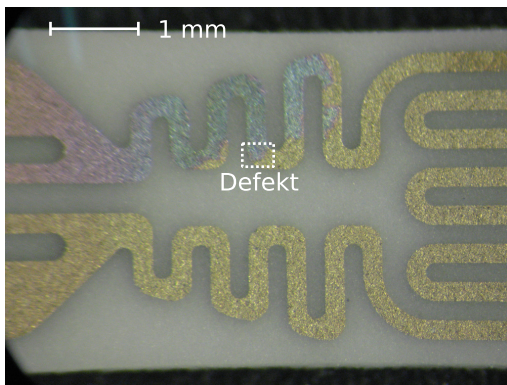
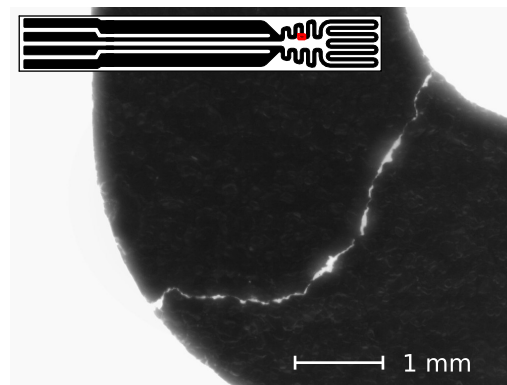


Abbildung 8.50.: Einfluss der Betriebsdauer auf den Kaltwiderstand von PVD- und Siebdruckheizungen



a) Übergang der Zuleitungen



b) Heizungsdefekt (DL)

Abbildung 8.51.: Mikroskopie zur Heizungsalterung durch Sensorbetrieb ($PVD_{2B}6$)

Riss über die gesamte Breite der Leiterbahn. Vergleicht man die Position dieses Risses mit den in Abbildung 8.51 dargestellten Verfärbungen, so fällt auf, dass der Riss exakt diesen Verfärbungen folgt und so vermutlich durch die zusätzliche mechanische Beanspruchung aufgrund der Materialanlagerung von Na entsteht. Diese Art des Heizungsdefekts wurde bei allen untersuchten PVD-Sensoren vorgefunden. Es lag jeweils eine Verfärbung der Heizwendel vor, die mit einem Riss an der Berandung der Verfärbung einherging. Das hier gewählte exemplarische Element zeigt diesen Riss besonders deutlich, meist ist dieser jedoch deutlich geringer ausgeprägt und somit nur sehr schwach zu erkennen. Um diese Problematik zu beheben, erfolgte die Umstellung der Sensorfertigung mittels PVD auf Substrate deutlich höherer, spezifizierter Reinheit von mindestens 99%_m sowie einer glatteren Substratoberfläche. Erste Ergebnisse hierzu wurden inzwischen erzielt, sind jedoch nicht Gegenstand dieser Abhandlung. Es bleibt zu erwähnen, dass die Umstellung der Sensorsubstrate mit neuen fertigungstechnischen Herausforderungen einhergeht, dennoch bereits höhere Heizungslebensdauern erzielt werden konnten.

9. Elektrochemische Untersuchungen

Zur Bewertung der Sensorfunktionalität ist es zweckmäßig, neben der Langzeituntersuchung bei einer konstanten Sensorparametrierung das Sensorverhalten auch unter gezielt durchgeführten Betriebsparametervariationen in Abhängigkeit vom jeweiligen O_2 -Partialdruck p_{O_2} zu untersuchen. Mithilfe der neuentwickelten automatisierten Versuchssteuerung (vgl. Kapitel 6) und der modularen parametrierbaren Laborelektronik (vgl. Kapitel 7) ist es möglich, diese weiterführenden Untersuchungen systematisch und automatisiert durchzuführen. Jedoch erfordert jede Parameteränderung Zeit zur Einstellung eines neuen dynamischen Gleichgewichtszustands des Sensorsystems. Hierbei wurden in der Regel 5 min oder 10 min Haltezeit gewählt, wobei die zeitlich letzten 10 % der jeweiligen Messwerte zur weiteren Auswertung verwendet werden. Somit wird eine modifizierte Druckstufenfahrt durchgeführt, die nach Vollendung eines oder mehrerer Druckzyklen die nächste Sensorparametrierung erfährt. Die Variationsreihenfolge Druck-Elektrodenspannung-Temperaturfaktor ist die Basis der im Folgenden gezeigten Ergebnisse, auch wenn weitere Variationsreihenfolgen sowie Teilmengen der Variationen in der neuen Labormessumgebung möglich sind und durchgeführt wurden. Grundlage für jegliche Messungen dieser Art stellen stabile Sensorelemente dar, die zumindest im Zeitraum einiger Stunden stabile Messwerte generieren müssen. Daher erfolgt die Darstellung der Ergebnisse anhand der in Kapitel 8 vorgestellten neuproduzierten Sensorchargen.

9.1. Ansprechzeit in Abhängigkeit von der Sensorparametrierung

Über die bereits zuvor gezeigten Sensoransprechzeiten (vgl. Kapitel 8) hinaus lässt sich der Einfluss der Betriebsparameter der Sensorelemente untersuchen. So zeigt Abbildung 9.1 die Sensoransprechzeit bei $TF = 2,7$ und konstanter Anodenspannung $U_A = 100 \text{ mV}$ für ein Siebdruck-Sensorelement mit Deckschicht ($VS_{4B}^{DS} 7$). Auch bei einer geringeren Anodenspannung liegen die Ansprechzeiten in einem relativ hohen Sekundenbereich, abhängig vom O_2 -Partialdruck p_{O_2} , der über den Gesamtdruck p_G (vgl. Kapitel 5) vorgegeben wird.

Erweitert man diese Messung um zusätzliche Anodenspannungen U_A , so ergibt sich eine Kennlinienschar in Abhängigkeit vom Temperaturfaktor TF in Abbildung 9.2. Hierbei wird der Unterschied zwischen dem Druckanstieg $p_{G \nearrow}$ und dem Druckabfall $p_{G \searrow}$ besonders deutlich. Einerseits ist eine systematisch geringere Ansprechzeit bei einem Druckabfall zu erkennen, andererseits eine klare Abhängigkeit von der Anodenspannung, die sich in verringerten Ansprechzeiten bei betragsmäßig kleineren Anodenspannungen äußert. Die generelle Symmetrie der Kennlinie ist in der annähernden Symmetrie der beiden Sensorelektroden begründet, kleinere Abweichungen können auf die nichtideale Symmetrie der Elektroden zurückgeführt werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Fehlerbalken dargestellt, zumal anhand des unstetigen Verlaufs zu erkennen ist, dass diese Messreihe Tendenzen aufzeigen soll anstelle einer exakten Quantifizierung. Dies liegt unter anderem im Messaufbau begründet, der zwar durch die Verbesserung der Druckregelung in die Lage versetzt wird, Ansprechzeiten im Sekundenbereich aufzulösen, jedoch ist das Messintervall bei dieser kontinuierlichen Messung limitierend und auf 3 s festgelegt. Abseits hiervon wird in

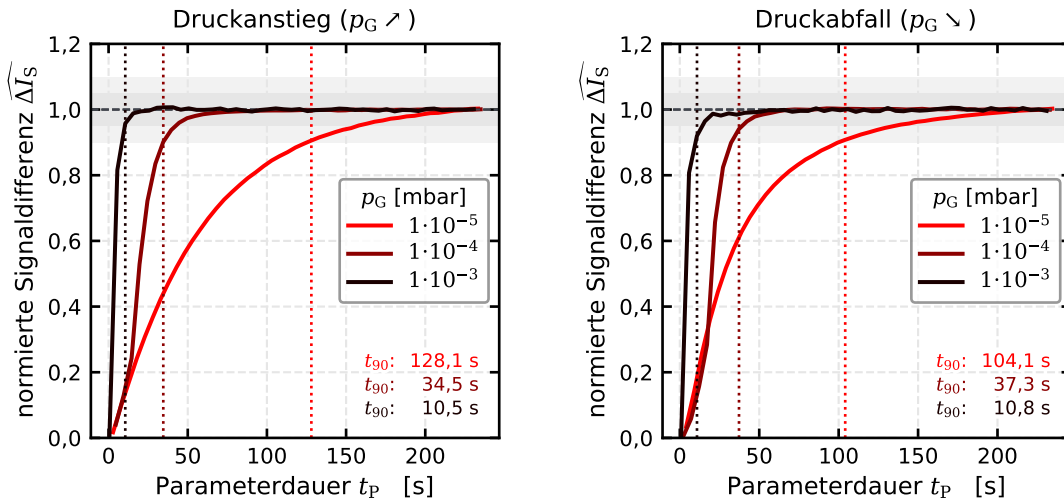


Abbildung 9.1.: Ansprechzeit eines SD-Sensors mit Deckschicht ($VS_{4B}^{DS} \gamma$) bei konstanter Anodenspannung $U_A = 100$ mV und $TF = 2,7$

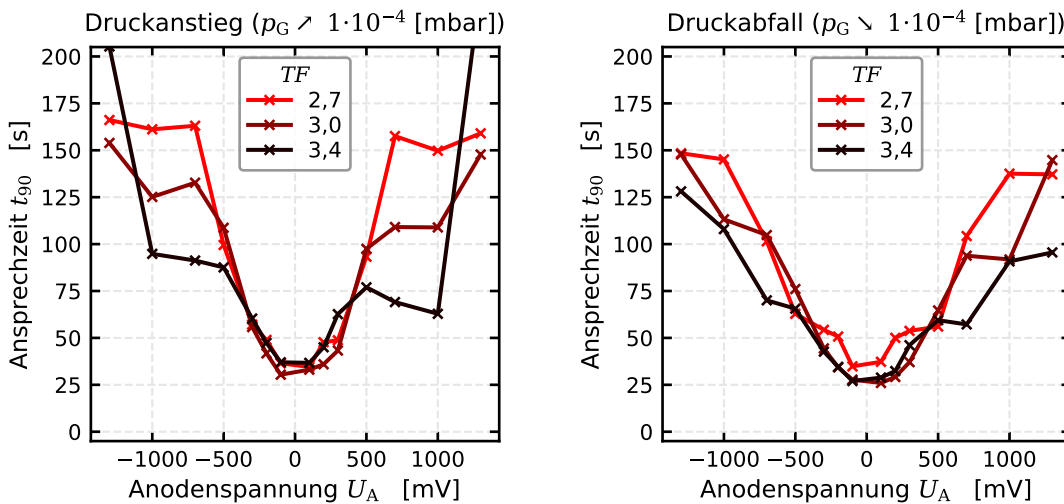


Abbildung 9.2.: Abhängigkeit der Ansprechzeit von Temperatur und Anodenspannung eines SD-Sensors mit Deckschicht ($VS_{4B}^{DS} \gamma$) bei $p_G = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar

einem Zeitfenster von 5 s um den Parameterwechsel ein Messintervall von 100 ms angewandt. Die Ermittlung der Ansprechzeit erfolgt hierbei über ein eigenentwickeltes Skript, das die standardisierte Dateiformatierung mit zusätzlichen Klassifikationsfeldern ausnutzt.

Weiterhin fällt auf, dass die Ansprechzeit in einem Bereich bis zu einer Anodenspannung von annähernd 500 mV kaum Differenzierungsmöglichkeiten zwischen den untersuchten Temperaturfaktoren zulässt, während bei einer Erhöhung der Anodenspannung eine Temperaturabhängigkeit erkennbar wird. So liegen die Ansprechzeiten dieses Sensorelements mit Ausnahme der größten untersuchten Spannung $U_A = 1600$ mV bei höheren Temperaturfaktoren systematisch unter den Ergebnissen bei geringerer Temperatur. Für die Anodenspannung $U_A = 1600$ mV ist jedoch anzumerken, dass für alle untersuchten Temperaturen kein stationärer Zustand erreicht wurde. Vergleicht man diese Messergebnisse mit den Resultaten bei einem höheren Druck von $p_G = 1 \cdot 10^{-3}$ mbar in Abbildung 9.3, erkennt man die deutlich verminderten Ansprechzeiten sowie weiterhin die systematische Zunahme der Ansprechzeit mit ansteigendem Betrag der Anodenspannung. Die Unterscheidung der einzelnen Temperaturfaktoren hingegen lässt keine klare Systematik erkennen.

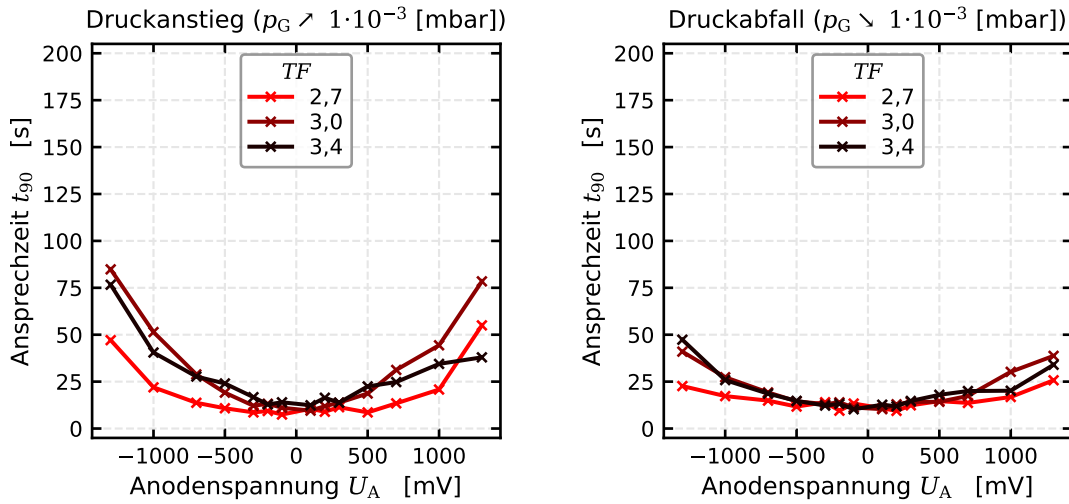


Abbildung 9.3.: Abhängigkeit der Ansprechzeit von Temperatur und Anodenspannung eines SD-Sensors mit Deckschicht ($VS_{4B}^{DS} \gamma$) bei $p_G = 1 \cdot 10^{-3}$ mbar

Erweitert man diese Messreihen und untersucht die Abhängigkeit vom O_2 -Partialdruck p_{O_2} bei konstanter Temperatur, so erhält man Kennfelder für die Ansprechzeiten. Abbildung 9.4 zeigt ein charakteristisches Ergebnis der Ansprechzeituntersuchung bei Siebdruckensoren mit Deckschicht. Hierbei sind die beiden bereits aus den Einzelmessungen ersichtlichen Tendenzen zur Erhöhung der Ansprechzeit mit sinkendem Druck und mit steigender Spannung zu erkennen. Darüber hinaus zeichnet sich bei Anodenspannungen über 1 V ein lokales Minimum der Ansprechzeit für tiefere Drücke in einem Bereich um ca. $p_{O_2} = 4 \cdot 10^{-6}$ mbar ab. Dieser Kennfeldverlauf ist für die untersuchten Sensorelemente charakteristisch, wobei höhere Temperaturfaktoren insgesamt mit einer Verschiebung in Richtung kleinerer Ansprechzeiten einhergehen.

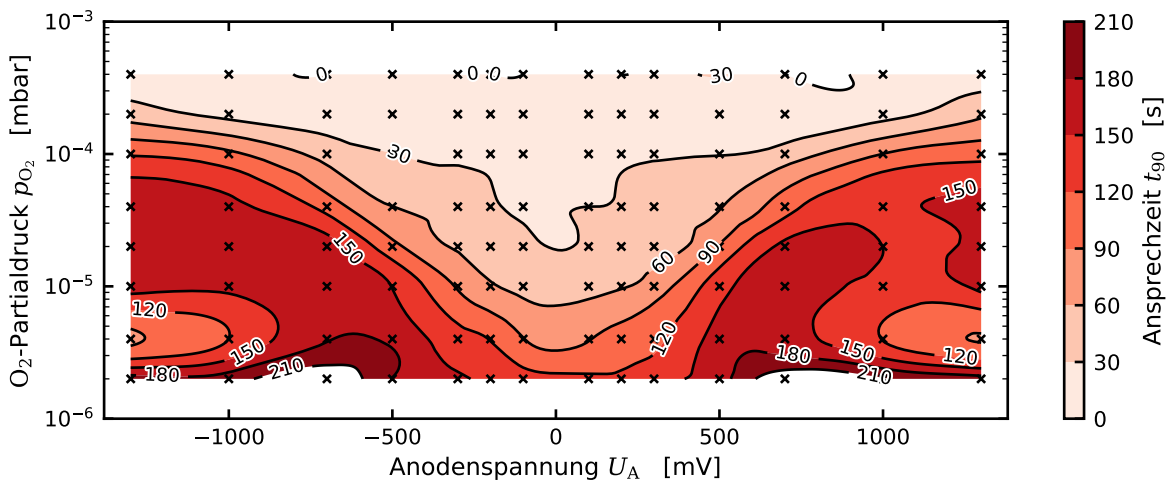


Abbildung 9.4.: Kennfeld der t_{90} -Ansprechzeit eines SD-Sensors mit Deckschicht ($VS_{4B}^{DS} \gamma$) im Vakuum bei $TF = 2,7$

Bei den Sensorelementen, die mittels PVD-Verfahren hergestellt wurden, ist das in Abbildung 9.5 gezeigte Kennfeld ähnlich ausgeprägt. Auch bei diesen Sensorelementen steigt die Ansprechzeit für niedrigere Drücke und höhere Anodenspannungen an. Der Detailverlauf ist im Vergleich zur Messung mit den Siebdruckelementen jedoch weniger stetig und der Einfluss der Anodenspannung ist verglichen mit der Druckabhängigkeit bei diesen Elementen stärker ausgeprägt.

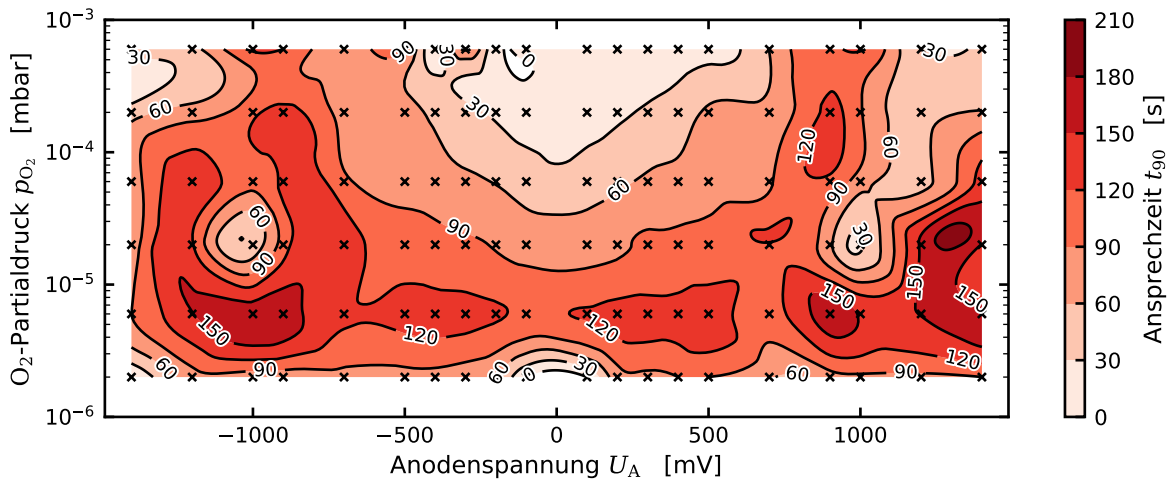


Abbildung 9.5.: Kennfeld der t_{90} -Ansprechzeit eines PVD-Sensors mit Deckschicht ($PVD_{2B}^{DS} 1$) im Vakuum bei $TF = 3,4$

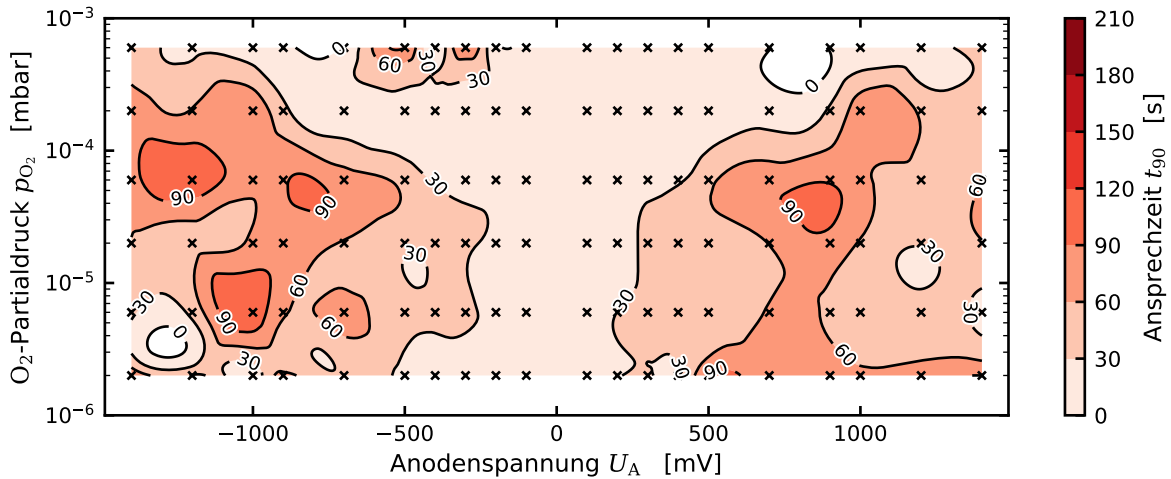


Abbildung 9.6.: Kennfeld der t_{90} -Ansprechzeit eines PVD-Sensors ohne Deckschicht ($PVD_{2B} 1$) im Vakuum bei $TF = 3,4$

Lässt man bei den PVD-Sensorelementen die Deckschicht weg, so kann die Sensoransprechzeit deutlich gesenkt werden. Das Kennfeld wird, wie aus Abbildung 9.6 ersichtlich, eindeutig von der Abhängigkeit der Anodenspannung dominiert. Weder die hier gewählte lineare Auftragung noch die angewandte Messmethode sind geeignet, die exakte Ansprechzeit dieser Sensorelemente zu bestimmen, da die Messung von der t_{90} -Zeit der Druckregelung (vgl. Abschnitt 6.3.6) beeinflusst wird. Soll eine geringere Ansprechzeit erzielt werden, so ist einerseits eine möglichst durchlässige Deckschicht zu realisieren, andererseits die Sensorgeometrie dahingehend anzupassen, dass die Elektrodenbreite und der Elektrodenzwischenraum verringert werden, sodass der auf die Elektrode auftreffende Sauerstoff einen kürzeren Oberflächendiffusionspfad besitzt. Ein geringerer Elektrodenabstand ist aufgrund der Verringerung der Korngrenzen des Elektrolyts auf dem leitenden Pfad und der damit einhergehenden Widerstandsreduktion zusätzlich zur Widerstandsreduktion durch den verkürzten Weg der Volumenleitung von Vorteil.

9.2. Strom-Spannungscharakteristik

Zur erweiterten Sensorcharakteristik über $U_A = 300 \text{ mV}$ und $U_R = 300 \text{ mV}$ hinaus wurden mehrere Messreihen mit der modularen Laborelektronik unter automatisiert variierenden Betriebsspannungen durchgeführt. Nach jedem Druckzyklus mit einer Haltedauer von 3 min je Druckniveau wurde automatisiert eine neue Sensor-Parametrierung untersucht. Für ein diffusionslimitiertes Sensorelement ist der in Abbildung 3.5 dargestellte Verlauf qualitativ zu erwarten. Abbildung 9.7 zeigt die UI-Kennlinie (Abhängigkeit der Stromstärke von einer angelegten stationären Spannung) eines SD-Sensors mit Deckschicht, die keine eindeutige Sättigung besitzt. In allen Druckniveaus ist eine näherungsweise lineare Steigung zu erkennen, folglich ist das Sensorsignal bei einem Temperaturfaktor $TF = 2,5$ nicht diffusionslimitiert. Der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der Signalbildungskette müsste hier gesondert bestimmt werden.

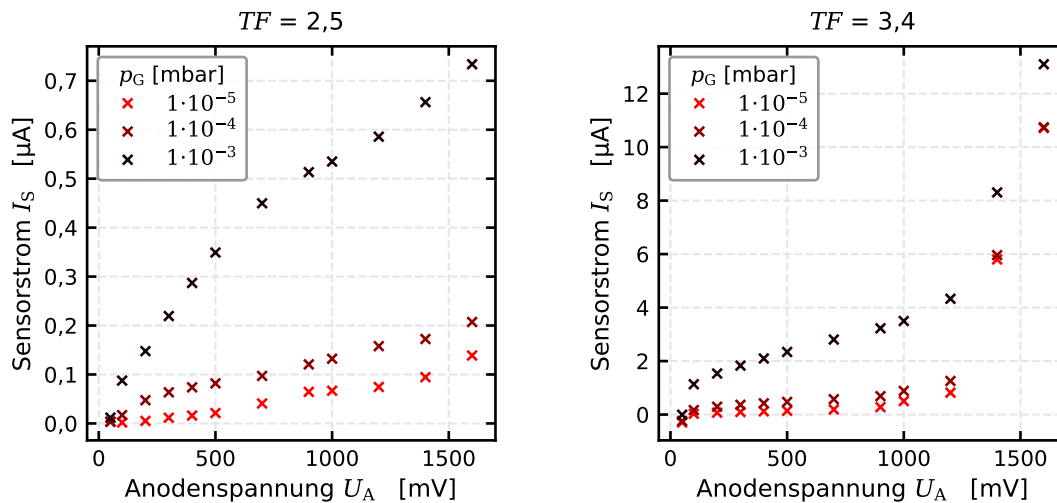


Abbildung 9.7.: UI-Kennlinien eines SD-Sensors mit Deckschicht ($VS_{4B}^{DS} 8$)

Wird die effektive Elektrolyttemperatur jedoch über den Temperaturfaktor erhöht, so erhält man bereits ab ca. $TF = 2,9$ deutlichere Sättigungserscheinungen des Sensorstroms, die abhängig vom zu messenden O_2 -Partialdruck p_{O_2} sind. Besonders deutlich wird dies bei der höchsten untersuchten Temperatur $TF = 3,4$. Die zugehörige Kennlinie zeigt eine klare Abflachung des Sensorstroms oberhalb von ca. 100 mV . Bei Anodenspannungen ab $1,4 \text{ V}$ ist in dieser Kennlinie ein starker Signalanstieg zu verzeichnen. Dieser kann einerseits auf die Elektrolyse von Wasser zurückzuführen sein, die in diesem Spannungsbereich zu erwarten ist [97], andererseits kann es als Zeichen einer beginnenden Degradation des Elektrolyts interpretiert werden, da die zur Elektrolyse notwendige Spannung temperaturabhängig ist und Elektrolyseerscheinungen bereits ab 800 mV beobachtet wurden [98]. Die Herkunft des Wassers im Vakuumrezipienten ist in der Versuchsdurchführung begründet, die unter Verwendung von Umgebungsluft anstelle von trockener, technischer Luft durchgeführt wurde. Somit kann die Querempfindlichkeit des Sensorsystems auf Wasser untersucht werden. Innerhalb der gewählten Temperaturfaktorstufen ist ein Temperaturfaktor von $TF = 3,1$ die untere Schwelle für eine eindeutige Identifikation eines feuchtigkeitsbedingten Signalanstiegs. Bei einem Temperaturfaktor $TF = 2,9$ ist zwar ein leichter Signalanstieg zu verzeichnen, jedoch hebt sich dieser nur unzureichend von der Reststeigung der jeweiligen Kennlinien ab. Dass es bei höheren Anodenspannungen U_A zu einer leichten Sättigung des Sensorsignals kommt, spricht für eine Signallimitierung vorwiegend durch einen Mangel an auf die Elektroden auftreffendem Sauerstoff.

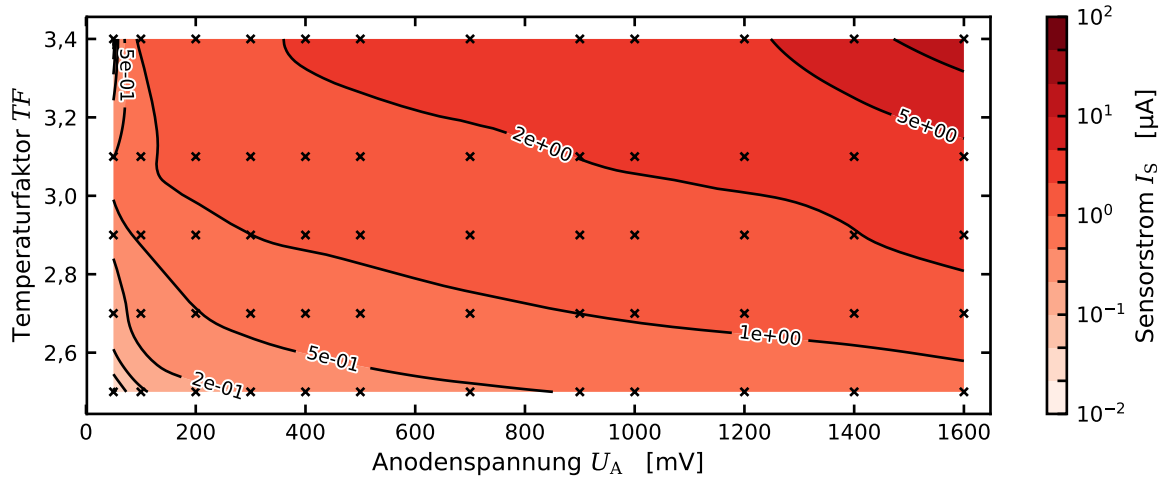


Abbildung 9.8.: Sensorkennfeld (T/U) eines SD-Sensors ($VS_{4B}^{DS} 8$) mit Deckschicht bei einem Druck von $p_{G_S} = 2 \cdot 10^{-4}$ mbar

Hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit lässt sich anhand des Sensorkennfelds in Abbildung 9.8 erkennen, dass der Temperaturfaktor bei einem Druck von $p_G = 2 \cdot 10^{-4}$ mbar ab Anodenspannungen in Höhe von ca. 200 mV einen größeren Einfluss auf die Höhe des Sensorstroms hat als die Anodenspannung. Im untersuchten Bereich von Temperaturfaktor und Anodenspannung kommt es zu einer Variation des Sensorstroms in Höhe von etwa zwei Größenordnungen zwischen $I_S \approx 1 \cdot 10^{-1} \mu A$ und $I_S \approx 1 \cdot 10^1 \mu A$. Dies zeigt die hohe Sensitivität des Sensorsignals bezüglich der Sensorparametrierung auf, die für einen stabilen Sensorbetrieb zu beachten ist. Zusätzlich zeigt sich auch hier der starke Sensorstromanstieg ab einer Anodenspannung von 1,4 V.

Der maßgebliche Einfluss der Sensortemperatur wird insbesondere unter Umgebungsdruckbedingungen deutlich, bei denen der für die elektrochemischen Prozesse zur Verfügung stehende Sauerstoff aufgrund des erheblich höheren O_2 -Partialdrucks weniger limitierend ist (vgl. Abbildung 9.9). Eine ausreichende Differenzierung der unterschiedlichen O_2 -Konzentrationen der Siebdruckelemente mit Deckschicht zur Sensornutzung konnte nicht erfolgreich nachgewiesen werden. Die Abhängigkeit des Sensorstroms von der O_2 -Konzentration ist im Bereich von 0,1 % bis 30 % nur sehr schwach ausgeprägt, die Sensorelemente befinden sich nahezu in Sättigung, wodurch die Relativänderung als Reaktion auf eine Konzentrationsänderung bei allen untersuchten Sensorparametrierungen sehr schwach ausfällt.

Neben den Siebdruckelementen wurden die PVD-Sensoren hinsichtlich ihrer UI-Kennlinien untersucht. Abbildung 9.10 zeigt die Strom-Spannungscharakteristik eines PVD-Sensors bei einem Temperaturfaktor $TF = 3,1$ für beide Elektrodenpolarisierungen. Aufgrund des annähernd symmetrischen Sensoraufbaus ist die hohe Symmetrie bei der Kennlinie zu erwarten. Trotz des relativ hohen Temperaturfaktors ist für die PVD-Sensoren ohne Deckschicht keine Sättigung im Sensorstrom zu erkennen. Dies spricht für einen Überschuss an Sauerstoff, der auf die Sensorelektroden trifft, da dieser im Sinne eines dynamischen Gleichgewichts nicht in Gänze durch den Elektrolyten gepumpt werden kann und der Elektrolytwiderstand somit bestimmend wird, da sich eine annähernd lineare Abhängigkeit des Sensorstroms von der Anodenspannung ergibt. Die bestehende Abhängigkeit vom O_2 -Partialdruck lässt sich mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht zweifelsfrei klären.

Womöglich kommt es zu einer Wechselwirkung und damit Co-Limitierung der elektrochemischen Prozesse bei der Signalbildung analog zu den Untersuchungen von OPITZ [215]. Bei den Senso-

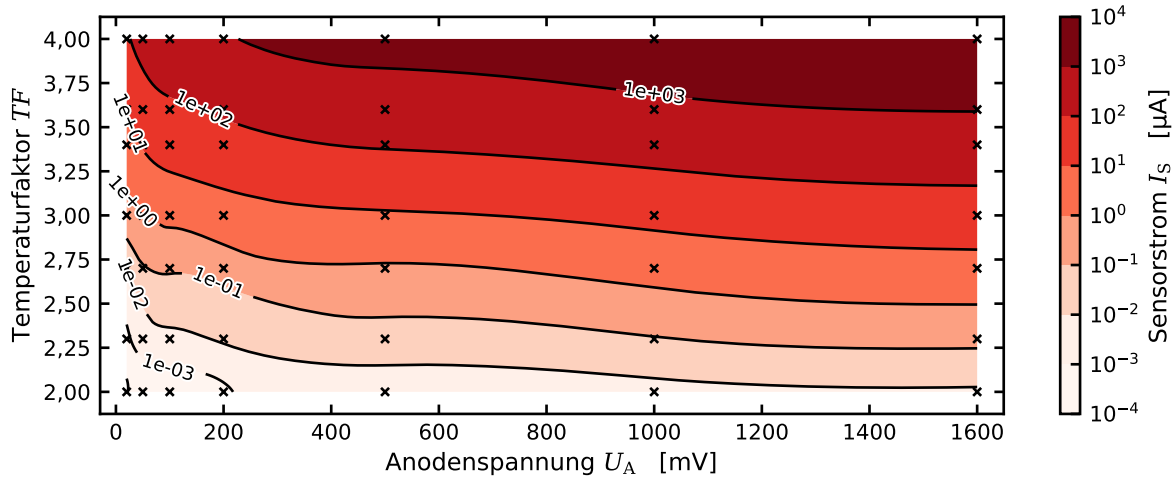


Abbildung 9.9.: Temperaturabhängige Sensorkennlinien eines SD-Sensors ($VS_{4B}^{DS} 9$) mit Deckschicht unter Umgebungsdruck

relementen mit zusätzlicher Deckschicht, die zugleich eine Diffusionsbarriere ist, ergibt sich ein komplizierterer Verlauf der UI-Kennlinie. Bei den höheren untersuchten O_2 -Partialdrücken ist wiederum eine Sättigung zu erkennen, die für ein diffusionsbegrenztes Sensorsignal spricht. Zusammen mit dem vergleichsweise niedrigen Signalpegel bei gleicher Parametrisierung wie die Sensorelemente ohne Deckschicht, ist von einer Diffusionsbarrierefunktion der zusätzlichen Schicht auszugehen, sodass der O_2 -Partialdruck an der Kathode aufgrund der Pumpwirkung im Vergleich zur unbedeckten Variante verringert ist. Jedoch kommt es zu einer partiellen Inversion der Kennlinie, sodass die niedrigsten Druckbereiche teilweise stärkere Signale generieren als die höheren Druckstufen. Es bleibt jedoch zu beachten, dass sich die untersten Druckstufen $p_G \leq 1 \cdot 10^{-5}$ mbar jeweils nicht im Gleichgewicht befinden und weiterhin transiente Änderungen des Sensorstroms vorgefunden werden können. Auch bei diesen Sensorelementen kann ein zusätzlicher systematischer Anstieg des Sensorsignals bei Anodenspannungen ab ca. 1,2 V auf einen möglichen Einfluss einer Wasser-Elektrolyse zurückzuführen sein, die folglich zusätzliche O^{2-} -Ionen zur Leitung beitragen kann.

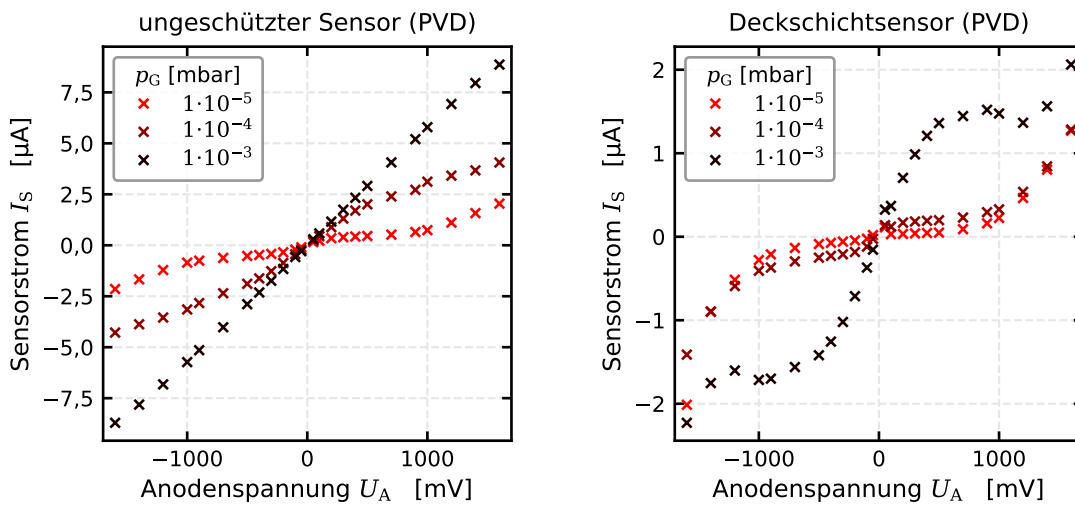


Abbildung 9.10.: UI-Kennlinien von PVD-Sensors bei $TF = 3,1$

9 Elektrochemische Untersuchungen

Bei den PVD-Sensoren lässt sich der Temperatureinfluss hinsichtlich der Signalstärke als ebenfalls dominant identifizieren. Neben der Abhängigkeit der Sensoransprechzeit von der Sensorparametrierung über den Temperaturfaktor und die Anodenspannung bei gegebenem O_2 -Partialdruck bietet es sich an, für die Abhängigkeit des Sensorstroms von Anodenspannung U_A und Temperaturfaktor TF eine Kennfelddarstellung zu wählen. Abbildung 9.11 zeigt das Kennfeld eines PVD-Sensors ohne Deckschicht, bei dem sich der kombinierte Einfluss von Anodenspannung und Temperaturfaktor auf den Sensorstrom zeigt. Verglichen mit den Ergebnissen eines Siebdruck-Sensors mit Deckschicht in Abbildung 9.8 verteilen sich die gemessenen Sensorströme des PVD-Sensors über insgesamt knapp drei Größenordnungen und damit über eine Größenordnung mehr als das Siebdruckelement.

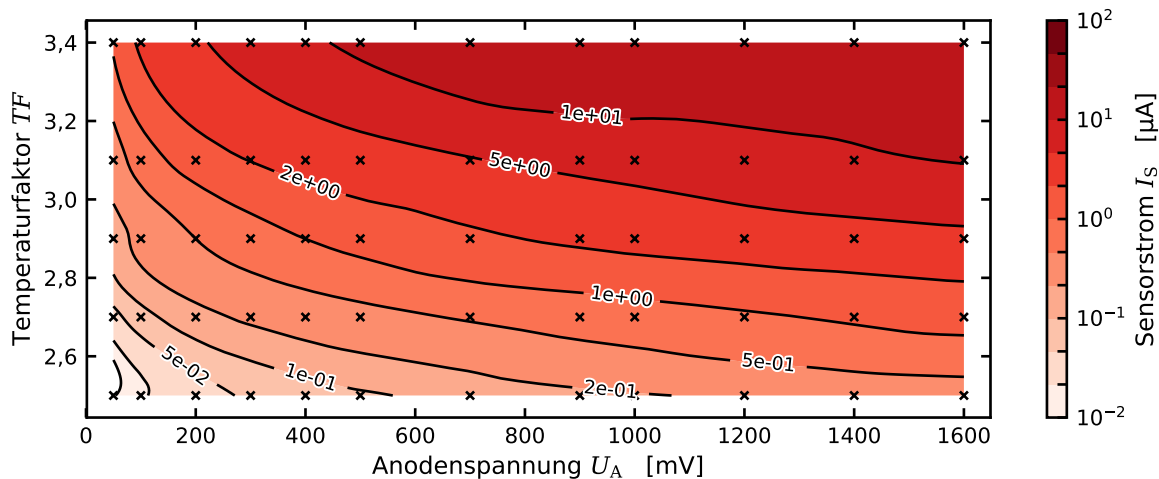


Abbildung 9.11.: Sensorkennfeld (T/U) eines PVD-Sensors (PVD_{2B3}) ohne Deckschicht bei einem Druck von $p_G = 2 \cdot 10^{-4}$ mbar

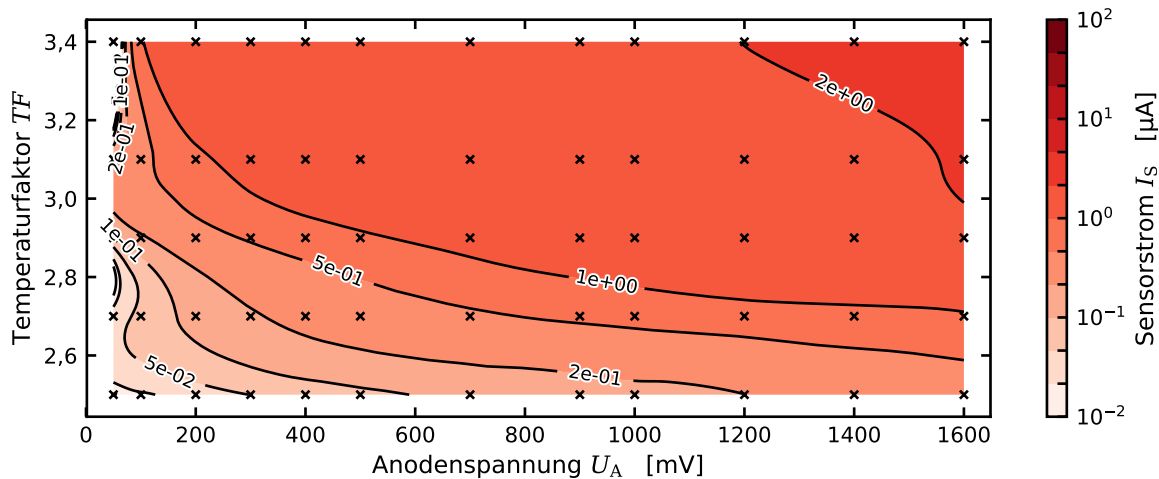


Abbildung 9.12.: Sensorkennfeld (T/U) eines PVD-Sensors (PVD_{2B3}^{DS}) mit Deckschicht bei einem Druck von $p_G = 2 \cdot 10^{-4}$ mbar

Untersucht man die PVD-Sensoren mit Deckschicht, so erhält man, wie aus Abbildung 9.12 ersichtlich, eine vergleichsweise schwächere Temperaturabhängigkeit des Sensorstroms. Die Temperatursensitivität des Sensorstroms flacht ab einem Temperaturfaktor von ca. $TF = 2,8$ bei Anodenspannungen von über $U_A = 300$ mV merklich ab. Dies kann auf die Eigenschaften der Deckschicht

als Diffusionsbarriere zurückzuführen sein, sodass in diesem Bereich ein diffusionslimitiertes Sensorsignal zu erwarten ist, da die Sensortemperatur hauptsächlich auf die Reaktionskinetik des Ladungstransfers, der Ladungsbeweglichkeit sowie der Oberflächendiffusion Einfluss nimmt. Es gilt jedoch zu bedenken, dass auch die Andiffusion des Sauerstoffs an die Dreiphasengrenze temperaturabhängig ist, weswegen grundsätzlich immer eine leichte Temperaturabhängigkeit verbleibt.

Eine genauere Klärung der elektrochemischen Prozesse ist jedoch nicht möglich. Hierzu sind die Sensorelemente nicht hinreichend in ihren Eigenschaften definierbar, sodass jeder Versuch einer mathematischen Modellierung zwangsweise Annahmen und Mutmaßungen sowie grobe Schätzungen als Voraussetzung hätte. Diese Problematik findet sich in den teilweise unterschiedlichen Deutungen der Sensorsignalbildung wieder, die eine besonders hohe Abhängigkeit von der exakten Materialzusammensetzung der Proben, der Morphologie und insbesondere der Dreiphasengrenze aufweist [215, 218]. Bei den hier gezeigten Sensorelementen kommt limitierend noch die im Kontext dieser Arbeit mehrfach aufgezeigte starke Temperaturabhängigkeit hinzu, die eine quantitative Interpretation aufgrund des konzeptbedingt vorhandenen Temperaturgradienten über das Sensorelement erschwert.

9.3. Untersuchungen mittels Cyclovoltammetrie

Eine Standardmethode zur elektrochemischen Untersuchung von FES ist die Cyclovoltammetrie (*engl. Cyclic Voltammetry – CV*). Diese basiert auf dem definierten, zeitlich veränderlichen Anlegen einer Spannung bei gleichzeitiger Messung des durch den Elektrolyten fließenden Stroms. Die CV ist insbesondere in der Elektrochemie an Flüssigkeiten ein weit verbreitetes Analyseverfahren zur Klärung von Elektrodenprozessen [77–79, 123, 219–221]. Hierzu wird meist die Dreieckspannungsmethode angewandt, in der die Spannung zwischen zwei Extremwerten linear verändert wird. Charakteristisch für die Messung sind hierbei die Extremwerte sowie die angewandte Spannungssteigung, da diese Größen die Charakteristik der Systemantwort maßgeblich beeinflussen. Zur Illustration des Messverfahrens ist eine CV-Messung als Zeitverlauf in Abbildung 9.13 dargestellt, die mithilfe der neuentwickelten Laborelektronik durchgeführt wurde. Hierzu wurde die Betriebssoftware der Laborelektronik mit einem zusätzlichen Betriebsmodus für die Elektrodenparametrierung mit kontinuierlicher Spannungsänderung ausgestattet. Anhand von Abbildung 9.13 erkennt man, dass die Sensorströme aufgrund der assoziierten elektrochemischen Prozesse der Spannung nicht dem Ohmschen Gesetz folgen.

Zur Analyse wird der Strom als Funktion der Spannung aufgetragen. Typischerweise erfolgt diese auf Basis einer 3-Elektrodenkonfiguration mit einer Referenzelektrode. Aufgrund des Temperaturgefälles über das Sensorelement wird im Folgenden eine 2-Elektrodenkonfiguration genutzt. So zeigt Abbildung 9.14 druckabhängige CV-Messungen bei $TF = 3,1$ und $\dot{U}_A = 40 \text{ mV/s}$ im Spannungsbereich $U_A = \pm 1,2 \text{ V}$. Im Zuge dieser Messanordnung ist eine Hysterese in Abhängigkeit der Richtung der Spannungsänderung zu erkennen. Die Druckabhängigkeit ist, wie für die beiden exemplarisch ausgewählten Drücke, für diese Parametrierung nur sehr schwach ausgeprägt. Da es sich bei dieser Messung um eine Charakterisierung während einer Druckstufenfahrt handelt, die über die Vollendung von jeweils 10 CV-Zyklen zur nächsten Parametrierung gesteuert wird, könnte es zu einer druckbedingten Hysterese kommen. Eine solche Hysterese kann hier nicht verzeichnet werden, denn die dargestellte Kurvenschar der Messung für beide Druckrichtungen ist nahezu ununterscheidbar und auch eine transiente Änderung der Stromantwort ist nur geringfügig zu geringeren Beträgen gegeben. Die Grundform eines liegenden S kann typischerweise mit

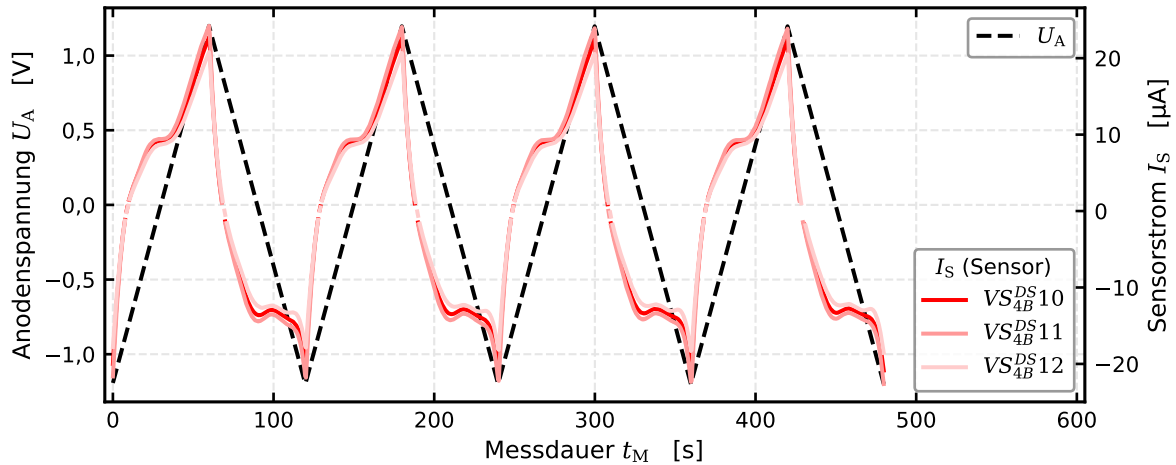


Abbildung 9.13.: Zeitverlauf einer CV-Messung ($\dot{U}_A = 40 \text{ mV/s}$) von SD-Sensoren mit Deckschicht bei $TF = 3,1$ und $p_G = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$

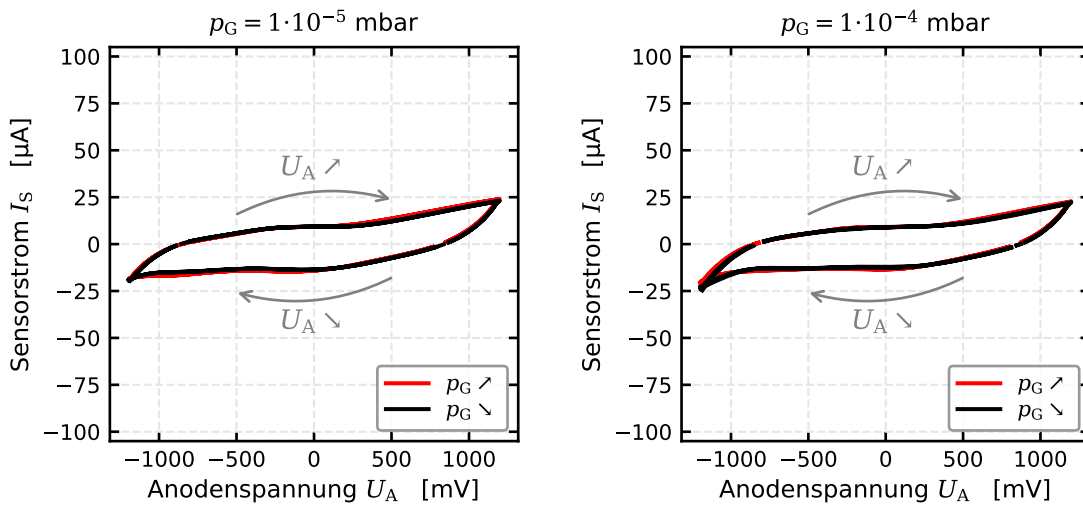
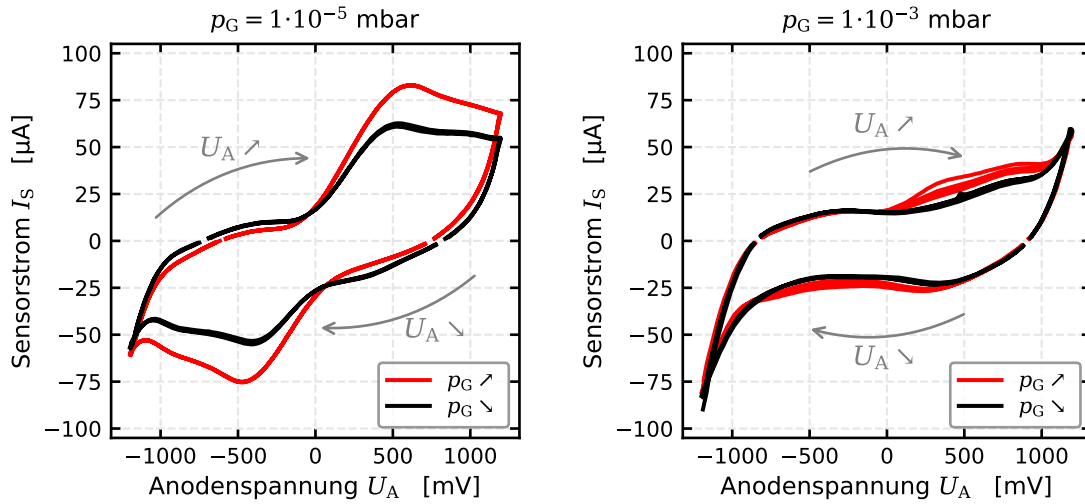
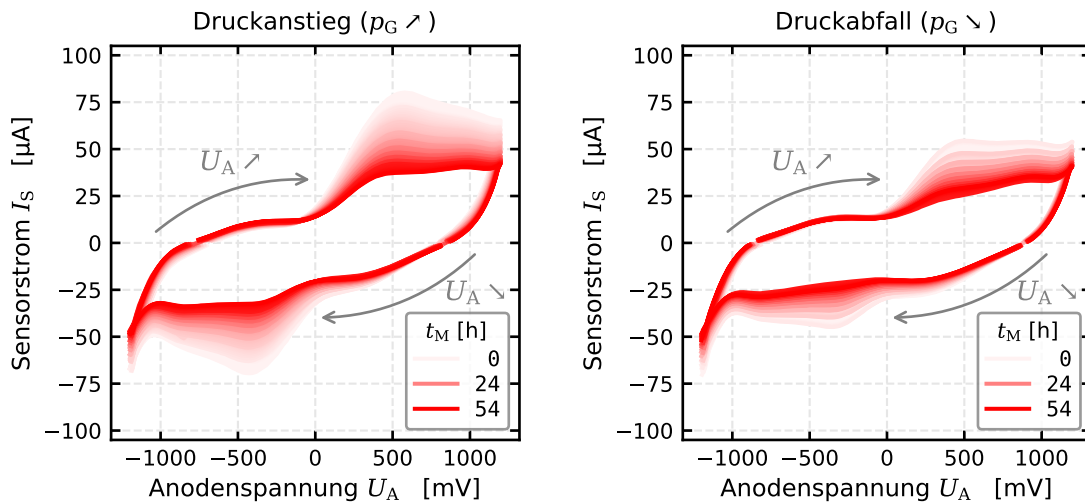


Abbildung 9.14.: CV-Messung eines SD-Sensors mit Deckschicht bei $TF = 3,1$ und $\dot{U}_A = 40 \text{ mV/s}$

Lade- und Entladevorgängen der sich ausbildenden Ladungs-Doppelschicht erklärt werden [219]. Es bleibt anzumerken, dass lediglich die ersten vier CV-Zyklen in der Abbildung dargestellt sind.

Wird die Temperatur des Sensors über einen größeren Temperaturfaktor erhöht, so wandelt sich die Ausprägung der CV-Kurven in Abbildung 9.15. Einerseits können nun die beiden Richtungen der Druckänderung bei der Stufenfahrt unterschieden werden, andererseits kommt es auch innerhalb einer Parametrierung zu einer stärkeren Signalabnahme. Darüber hinaus ändert sich die Charakteristik in Abhängigkeit vom Gesamtdruck p_G und damit vom O_2 -Partialdruck. Bei höheren Drücken $p_G \geq 1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ entspricht die CV-Messung in ihrer Charakteristik, bis auf die quantitative Stromstärke, den Messungen bei tieferen Temperaturen. Bei tieferen Drücken $p_G < 1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ hingegen bilden sich Strompeaks aus, die mit der Ausbildung einer Verarmungszone der Ladungsträger an der jeweiligen Kathode assoziiert sind. Diese Peaks sind ein Indiz für eine Diffusionsbegrenzung des Sensorstroms. Zieht man nun die stationären Messungen von UI-Kennlinien eines baugleichen Sensorelements in Abbildung 9.7 hinzu, wird die Diffusionsbegrenzung deutlicher. Für $TF = 3,4$ besitzt die Kennlinie bei $p_G = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ eine signifikante Reststeigung, sodass davon auszugehen ist, dass die Signalbildung nicht diffusionslimitiert ist.


 Abbildung 9.15.: CV-Messung eines SD-Sensors mit Deckschicht bei $TF = 3,4$ und $\dot{U}_A = 40 \text{ mV/s}$

 Abbildung 9.16.: CV-Messung eines SD-Sensors mit Deckschicht bei $TF = 3,4$, $p_G = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ und $\dot{U}_A = 40 \text{ mV/s}$

Die CV-Messung im Bereich von $U_A = \pm 1,2 \text{ V}$ bei $\dot{U}_A = 40 \text{ mV/s}$ ist jedoch nicht zeitlich stabil. Für eine Messreihe über 54 h zeigt sich in Abbildung 9.16, dass die CV-Charakteristik über die Messdauer abflacht und das Sensorelement somit altert. Im Gegensatz zu den auf $U_A = 300 \text{ mV}$ begrenzten Messungen ist davon auszugehen, dass hier nicht nur eine morphologische Änderung der Dreiphasengrenze zu erwarten ist, sondern überdies eine chemische Alterung des Sensorelements durch Redoxreaktionen erfolgt. Ausgehend von Abbildung 9.7 und der Literatur [98] wäre somit eine elektrochemische Änderung des Elektrolyten im Zuge einer Reduktion denkbar, jedoch konnten keine signifikanten Farbänderungen des Elektrolyten beobachtet werden. Beim Betrieb mit höheren Sensorspannungen im Bereich von $U_A = \pm 1,6 \text{ V}$ hingegen kommt es zu einer Verdunklung der Elektroden (vgl. Abschnitt 8.4.3). Die genauen elektrochemischen Prozesse bedürfen noch einer weiteren Klärung. Unabdingbar ist die exakte Kontrolle der Sensortemperatur, die idealerweise über das zu untersuchende Probenelement isotherm sein sollte, da die im Kontext dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse den hohen Temperatureinfluss auf jegliches Messergebnis unterstreichen.

9.4. Impedanzspektroskopische Untersuchungen

Neben den Versuchen zur CV wurde mit der Impedanzspektroskopie ein weiteres Standardverfahren der Elektrochemie zur Sensorcharakterisierung angewandt [77–79, 123, 222]. Die Impedanzspektroskopie untersucht die Abhängigkeit der Systemantwort in Form einer Impedanz in Abhängigkeit von einer anregenden, sinusförmigen Wechselspannung spektroskopisch. Bei der Impedanz handelt es sich für Wechselspannungen um das Äquivalent zum elektrischen Widerstand bei Gleichstrommessungen. Im Allgemeinen kann man davon ausgehen, dass die an der Signalbildung beteiligten elektrochemischen Reaktionen über unterschiedliche Frequenzverhalten verfügen. So bilden sich an den Elektroden aufgrund der Polarität und des Ladungstransfers typischerweise geladene Doppelschichten, die sich in einer Impedanzmessung als Kapazität äußern sollten. In der Literatur gibt es verschiedene Ansätze der Modellierung von Ersatzschaltkreisen, die den elektrochemischen Prozessschritten zugeordnet werden können, um so über eine nichtlineare, komplexe Kurvenanpassung der Messwerte an das jeweilige Modell die charakteristischen Größen der Ersatz-Schaltelemente zu bestimmen. Hierüber können bei geeigneter Modellierung beispielsweise Änderungen an der elektrochemischen Prozesskette, aber auch die grundlegende Signalbildung analysiert werden.

9.4.1. Durchführung impedanzspektroskopischer Messungen

Die Versuchsreihen basieren auf der Verwendung eines Impedanzspektrometers des Typs *IM 6* von *Zahner*. Die Datenerfassung erfolgt über eine selbstentwickelte Software, die einen Datenaustausch über Netzwerkvariablen mit den jeweiligen Sensormessprogrammen und somit die automatisierte Messsteuerung zulässt. Da die Daten folglich in einem standardisierten, ASCII-konformen Datenformat als .TXT gespeichert wurden, ist eine unmittelbare Nutzung der Modellanpassung in der *Zahner*-Betriebssoftware nicht ohne Weiteres möglich. Zur Lösung dieses Problems wurde eine studentische Arbeit mit der Zielsetzung einer umfangreicheren Modellanpassungssoftware für ein ASCII-basiertes Datenformat betreut [223]. Aufbauend auf dieser Arbeit wurde die Anpassungslogik um eine höhere Automatisierung erweitert, um gemessenen Impedanzspektren mithilfe eines eigenen Skripts an die jeweiligen Literaturmodelle anzupassen. Auch wurden bereits einige Auswertungen zur Sensorcharakteristik in Abhängigkeit von Betriebsparametern, jedoch nicht einer Alterung, im Rahmen einer weiteren studentischen Arbeit betreut [224], die zudem eine erste Sichtung und Vorauswahl der Literaturmodelle zur weiteren Verwendung in der Arbeitsgruppe zum Ziel hatte. Die im Folgenden präsentierten Messdaten erfordern zur Messung der elektrochemischen Prozesse grundsätzlich eine Beheizung der Sensorelemente auf Betriebstemperatur, die durch die jeweiligen Elektroniken realisiert ist. So werden speziell zur Impedanzspektroskopie hergestellte kurze Kabel eingesetzt, die einerseits Messleitungen des Impedanzspektrometers unterstützen und andererseits einen Abzweig für die jeweiligen Heizungen besitzen. Grundsätzlich gilt es noch zu beachten, dass jede Anschlussleitung über zusätzliche Kapazitäten verfügt, die sich aufgrund der Frequenzabhängigkeit der Impedanz von Kapazitäten insbesondere bei höheren Frequenzen äußern, indem der Leitungswiderstand mit steigender Kapazität abnimmt.

9.4.2. Temperaturabhängigkeit der Impedanzspektren

Analog zu den bisher gezeigten Messergebnissen besitzen auch die Impedanzspektren der untersuchten Sensorelemente eine starke Temperaturabhängigkeit. So erkennt man in Abbildung 9.17 eine systematische Änderung der Systemantwort auf die Impedanzspektroskopie, indem sich der

hier ausbildende Peak mit steigendem Temperaturfaktor TF zu niedrigeren Werten verschiebt, sowohl im Imaginärteil Z'' , als auch im Realteil Z' der Impedanz $Z = Z' + iZ''$. Die hier gewählte Darstellungsform wird als Nyquistdiagramm bezeichnet und ist eine der gebräuchlichen Darstellungsformen in der Literatur, in dieser Abbildung jedoch mit der Abwandlung einer doppelt-logarithmischen Auftragung dargestellt, um die vergleichsweise großen Änderungen aufzulösen. Typischerweise erfolgt die Auftragung linear und es bilden sich zwei Halbkreise aus [19, 121, 125, 166, 215, 225], von denen der zweite bei höheren Impedanzwerten nicht immer komplett geschlossen ist. Dies hängt von der genauen Art des zu untersuchenden Pt-YSZ-Systems sowie Temperatur und Grenzfrequenzen ab. Der Hochfrequenzteil ist hierbei im Bereich des ersten Halbkreises zu finden, während die Frequenzen zum zweiten Halbkreis hin abfallen. Um die Messdauer zu beschränken, wird 0,1 Hz als untere Messgrenze verwendet.

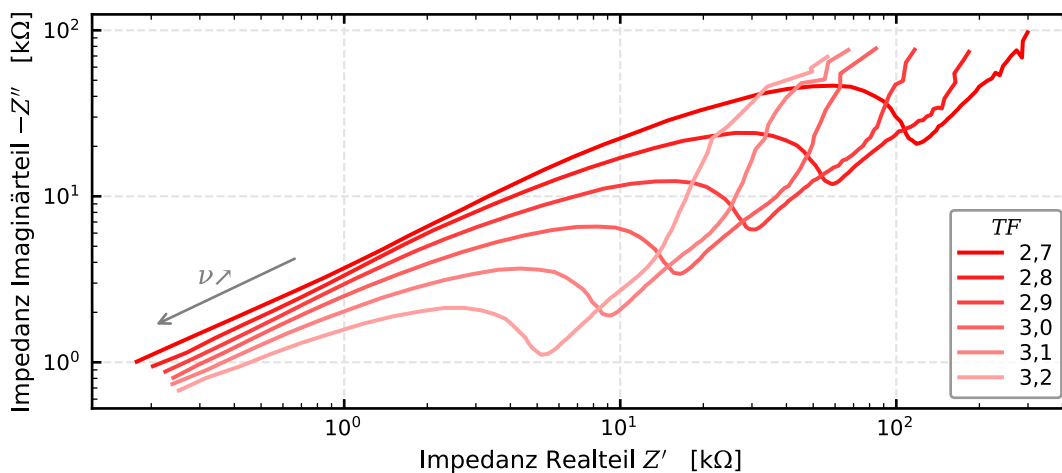


Abbildung 9.17.: Temperaturabhängigkeit von Impedanzspektren eines SD-Sensors ($VS_{4B}^{DS} 13$) mit Deckschicht bei $p_G = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar in Nyquist-Darstellung

Im zugehörigen Bode-Diagramm in Abbildung 9.18 bei $p_G = 3 \cdot 10^{-6}$ mbar erkennt man den grundlegenden Frequenzverlauf der Impedanzmessungen. So kann für höhere Frequenzen f eine Annäherung des Impedanzbetrags $|Z|$ an eine Gerade festgestellt werden, während in einem Frequenzbereich zwischen $\nu = 1$ Hz und $\nu = 1$ kHz durch Temperaturvariation im Wesentlichen eine Offsetverschiebung des Impedanzbetrags in Abhängigkeit vom Temperaturfaktor zu beobachten ist. Der Übergang in die finale abfallende Gerade erfolgt entsprechend der Offsetverschiebung bei unterschiedlichen Frequenzen. Dies ist auch bei den Phasenverschiebungen ϕ der Systemantwort zu beobachten. Hier kommt es bei höheren Frequenzen zu einem Anstieg der Phasenverschiebung, wobei die Grenzfrequenz mit steigendem Temperaturfaktor zunimmt. Im niederfrequenten Bereich werden auch Aufspaltungen der Phasenverschiebungen beobachtet, sodass bei gleicher Frequenz der größte Temperaturfaktor den höchsten Wert der Phasenverschiebung besitzt. Die Impedanzbeträge zeigen im niederfrequenten Bereich geringere Temperaturabhängigkeiten, jedoch ist für die höchsten Temperaturfaktoren eine klare Zunahme des Impedanzbetrags zu erkennen. Zusätzlich ist in dieser Messung eine Messreihe ohne Beheizung des Sensorelements ($TF = 1$) dargestellt, die die Ursache des Zusammenlaufens aller Signale für höhere Frequenzen erklärt. Es ist zu erkennen, dass die Phasenverschiebung über nahezu den gesamten Frequenzbereich bei annähernd -90° liegt, während der Impedanzbetrag in dieser Darstellung mit steigender Frequenz linear abfällt. Dies ist klar der äußeren Kapazität der Messanordnung aus Kabel, Kontaktierung und Sensorelektroden zuzuordnen und muss bei jeglicher Interpretation Berücksichtigung finden. Da diese Kapazität jeglichen elektrochemischen Prozessen parallel geschaltet ist, folgt aus der Elektrodynamik, dass

der Gesamtwiderstand, beziehungsweise der Impedanzbetrag, diesen Wert aufgrund der Additivität der Leitwerte nicht überschreiten kann. Dementsprechend gab es keinerlei Änderung an dieser Schranke bei wiederholten Messungen.

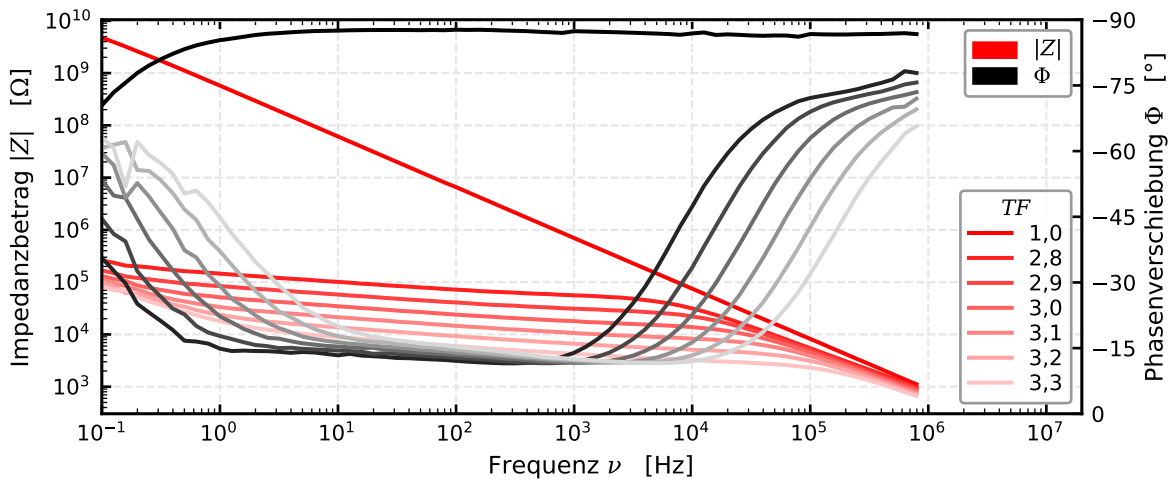


Abbildung 9.18.: Temperaturabhängigkeit von Impedanzspektren eines SD-Sensors ($VS_{4B}^{DS} 13$) mit Deckschicht bei $p_G = 3 \cdot 10^{-6}$ mbar in Bode-Darstellung

9.4.3. Abhängigkeit der Impedanzspektren vom O_2 -Partialdruck

Bei der Untersuchung der Druckabhängigkeit der Impedanzspektren der Sensorelemente mit Deckschicht, insbesondere der Siebdruckvariante, ergibt sich eine typische Charakteristik der Messkurvenschar, die in Abbildung 9.19 exemplarisch für einen Temperaturfaktor von $TF = 3,1$ für Sensor $VS_{4B}^{DS} 13$ dargestellt ist. Der erste Bogen zeigt keine klar erkennbare Abhängigkeit vom O_2 -Partialdruck, der über den Gesamtdruck p_G vorgegeben wird, der zweite Bogen hingegen zeigt für niedrigere Frequenzen eine Aufspaltung der jeweiligen Druckniveaus. Diese Aufspaltung ist angesichts der unterschiedlichen Größenordnungen der Drücke sehr gering ausgeprägt und deutlich nichtlinear.

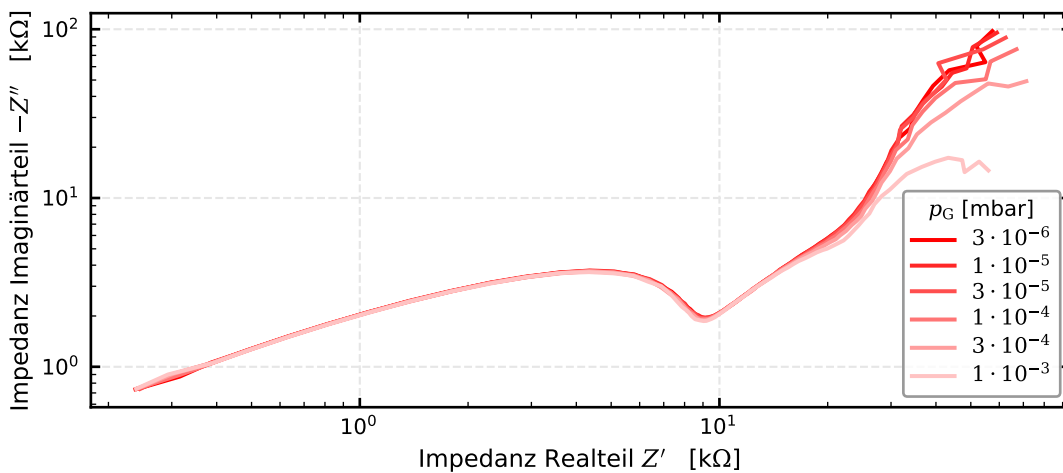


Abbildung 9.19.: Druckabhängigkeit von Impedanzspektren eines SD-Sensors ($VS_{4B}^{DS} 13$) mit Deckschicht bei $TF = 3,1$ in Nyquist-Darstellung

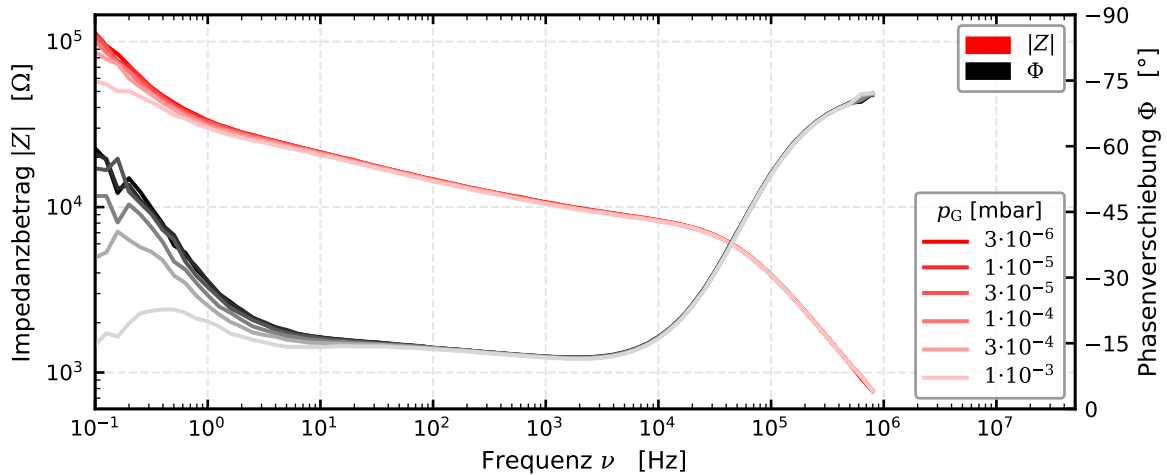


Abbildung 9.20.: Druckabhängigkeit von Impedanzspektren eines Siebdruck-Sensors ($VS_{4B}^{DS} 13$) mit Deckschicht bei $TF = 3,1$

Die Frequenzabhängigkeit der Aufspaltung zeigt sich insbesondere in der zugehörigen Bode-Darstellung in Abbildung 9.20. Neben der Aufspaltung ist für die Messungen mit geringeren Frequenzen in allen hier gezeigten Darstellungen ein Rauschen zu erkennen, welches in der verminderten Mittlung bei der Messung zur Reduktion der Messdauer begründet ist. Während bei Frequenzen über 10 Hz 32 Perioden zur Messung verwendet wurden, dienen für Frequenzen unterhalb von 10 Hz lediglich 8 Perioden zur Bestimmung der Impedanz. Somit bietet sich für jegliche druckabhängige Sensorcharakteristik eine Messung mit niedrigen Frequenzen oder aber in Gleichspannung an, wie diese im Zuge der Druckstufenfahrt erfolgt ist. Untersuchungen unter Umgebungsdruck und damit bei einem Überschuss an O_2 zur Verminderung des experimentellen Aufwands bei der Sensorcharakterisierung sind denkbar und wurden bereits in [224] durchgeführt und dokumentiert.

Im Vorfeld der Impedanzuntersuchungen wurden bereits mehrere Messreihen mit der Laborelektronik in einem Wechselspannungsbetrieb (AC) durchgeführt. Ein exemplarisches Ergebnis ist in Abbildung 9.21 dargestellt. Hierbei handelt es sich um einen SD-Sensor ohne Deckschicht, der bei $TF \approx 3$, einer Anodenspannung $U_A = 0$ mV und einer überlagerten, sinusförmigen Wechselspannung an der Anode von $\tilde{U}_A = 100$ mV bei $\nu = 200$ Hz mit wechselnder Polarität während einer Druckstufenfahrt durchgeführt wurde. Es ist ein besonders geringes Sensorsignal \tilde{I}_S hinsichtlich der Signalamplitude im pA-Bereich zu erkennen, das darüber hinaus einen sehr geringen Signalhub besitzt, obwohl der Druck über drei Größenordnungen variiert wird. Der geringe Signalhub dieser Messreihe steht gut im Einklang mit den Ergebnissen der Impedanzspektroskopie und ist ein grundlegendes Problem bei einem Sensorbetrieb mit Wechselspannung bei Nutzung der Sensorstromamplitude. Diese Messreihe ist im Zuge der Charakterisierung von Sensoralterungserscheinungen entstanden und diente der Überprüfung, ob sich wechselnde Polaritäten positiv auf die Signalstabilität auswirken. Anhand der Abbildung ist jedoch eine klare Signalabnahme erkennbar und somit liegt auch hier eine Sensordrift vor, obwohl die an die Elektroden angelegte Spannung gering ist und zudem die Polarität wechselt. So ist nicht davon auszugehen, dass reversible Redoxprozesse für diese Alterungserscheinung, unabhängig von ihrem Auftreten an Elektroden oder Elektrolyt, verantwortlich sind. Eine geeignete Erklärung der Sensordrift liegt in einer thermischen Degradation der Elektrodenmorphologie, die in Kapitel 8 thematisiert ist. Neben dem hier gezeigten Beispiel wurden auch weitere Parametrierungen bezüglich der Amplitude, der Frequenz

und eines zusätzlichen überlagerten Spannungsoffsets durchgeführt, jedoch alle mit vergleichbaren Ergebnissen. Die Signalamplitude des Sensorstroms \tilde{I}_S stellt keine messtechnisch geeignete Größe zur Bestimmung des O_2 -Partialdrucks dar.

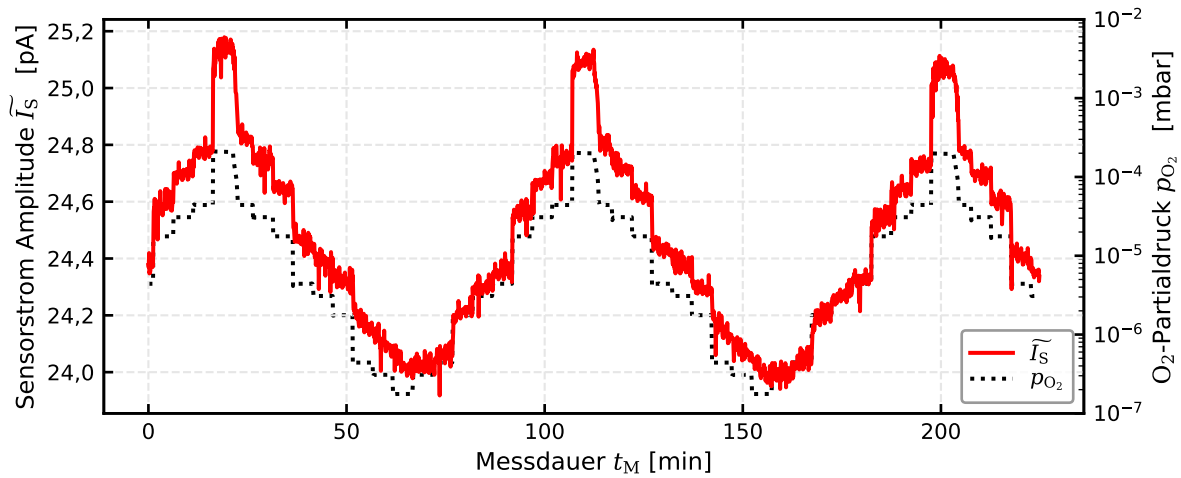


Abbildung 9.21.: Signaldrift bei einer Druckstufenfahrt mit AC-Betrieb bei einem SD-Sensor

9.4.4. Zeitliche Änderung der Impedanz und Anpassung an Literaturmodelle

Da die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) der Klärung von Reaktionsschritten bei chemischen Reaktionen dient, ist es zweckmäßig, diese Methode auch zur Beurteilung der Ursachen für eine Signaldrift bei den Sensorelementen zu verwenden. Hierfür gilt es, zunächst entweder Ersatzschaltkreise zu bilden, die die zu erwartenden elektrochemischen Prozesse modellieren oder eine Auswahl fertiger Modelle aus der Literatur zu übernehmen. Im Kontext dieser Arbeit wurde der literaturbasierte Ansatz verfolgt, der sich insbesondere auf zwei vorbereitende studentische Arbeiten in diesem Themenkontext stützt [223, 224]. So wurden die in diesen Arbeiten vorbereiteten Modelle untersucht, von denen drei der am besten fitbaren Ersatzschaltkreise in Abbildung 9.22 dargestellt sind.

Die ausgewählten Modelle basieren, über die physikalische Elektrodynamik hinausgehend, nicht nur auf der Verwendung primitiver Elemente wie Widerstand R , Kapazität C und Induktivität L , sondern sind um sogenannte Konstant-Phasen-Elemente CPE (engl. *Constant Phase Element*) und Warburgelemente W erweitert, die in Abbildung 9.23 dargestellt sind. Die CPE stellen im Wesentlichen eine Verallgemeinerung von Kapazitäten dar, in denen die Phasenverschiebung φ , die bei einer klassischen Kapazität $\varphi = -90^\circ$ beträgt, variabel ist. Beim Warburgelement handelt es sich hingegen um ein spezielles CPE mit einer Phasenverschiebung von $\varphi = -45^\circ$. So dienen beide Elemente der Modellierung nichtidealer Kapazitäten im Zuge von Diffusionserscheinungen und anderer transients Änderungen des elektrochemischen Systems.

Insbesondere eine Modellierung der elektrochemischen Prozesse über parallele RC -Blöcke, die sich verallgemeinert als R - CPE -Blöcke darstellen lassen, ist in der Literatur gebräuchlich [125, 140, 198, 218, 227–234]. Die RC -Blöcke bilden in der Nyquistdarstellung Halbkreise aus, die einen Durchmesser in Höhe des parallel geschalteten Widerstands besitzen, während die Kapazitäten den Frequenzverlauf bestimmen. Die Verallgemeinerung durch CPE führt dazu, dass sich anstelle eines Halbkreises nur noch ein Kreissegment ausbildet und somit die Höhe des negativen Imaginärteils

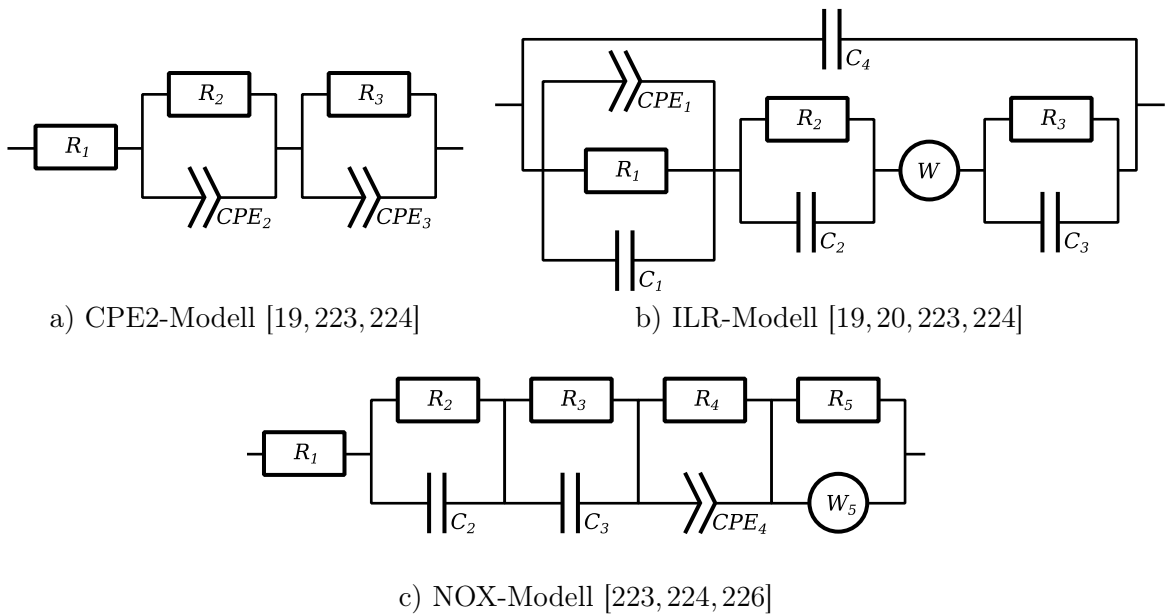


Abbildung 9.22.: Literatur-Ersatzschaltkreise zur Modellierung der elektrochemischen Prozesse



Abbildung 9.23.: Schaltelemente zur Modellierung der elektrochemischen Prozesse

$-Z''$ der Impedanz reduziert wird. Angesichts der aus den Messungen in den Abbildungen 9.17 und 9.19 ersichtlichen Grundform erscheint die Verwendung des CPE2-Ersatzschaltkreises aus Abbildung 9.22 a) zweckmäßig, da dieser den grundlegenden Verlauf minimalistisch und damit einhergehend mit einem vernachlässigbaren Overfitrisiko modelliert. Hinsichtlich der Interpretation herrscht ein weitgehender Konsens, den ersten Bogen im Nyquistdiagramm dem Elektrolyten und speziell den an den Korngrenzen auftretenden Widerständen zuzuordnen, während der zweite Halbkreis den Elektrodenprozessen wie auch dem Ladungstransfer zugeordnet ist.

Führt man eine Anpassung der jeweiligen Modellparameter im Zuge einer nichtlinearen komplexen Optimierung durch, so erhält man die in Abbildung 9.24 dargestellten Ergebnisse. Die Modellanpassungen sind in der Lage, den wesentlichen Verlauf der Messergebnisse zu approximieren. Da es sich bei den Modellen ILR und NOX um Erweiterungen des CPE2-Modells handelt, ist dies nicht verwunderlich, da dieses bereits die wesentlichen Charakteristika erfasst. Die umfangreicheren Modelle sind jedoch in der Lage, vergleichsweise detailliertere Aussagen über die zu untersuchenden elektrochemischen Prozesse zu treffen.

Betrachtet man die begleitenden Ergebnisse der EIS im Zuge einer Sensorcharakterisierung mittels einer Standard-Druckstufenfahrt, so erhält man für das PVD-Sensorelement ohne Deckschicht PVD_{23} das in Abbildung 9.25 dargestellte Ergebnis. In der vollständig linearen Darstellung des Nyquistdiagramms sind die sich ausbildenden Halbkreise, die für das Elektrochemische System Pt|YSZ charakteristisch sind, gut zu erkennen. Im Zuge des Messverlaufs der Messungen 1 – 3, die von zwischenzeitlichen Standard-Druckstufenfahrten unterbrochen sind, erkennt man einerseits eine Verschiebung des ersten Halbkreises zu höheren Werten, andererseits auch, dass sich der zweite Halbkreis in der dritten Messung deutlich aufweitet. Vergleicht man diese Änderungen mit einem simultan betriebenen Sensorelement mit Deckschicht PVD_{2B}^{DS} in Abbildung 9.26,

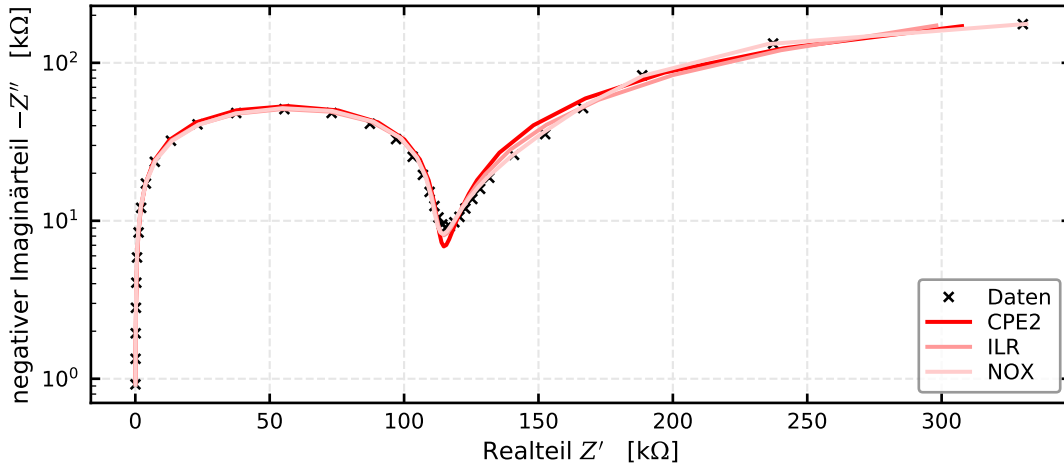


Abbildung 9.24.: Modellanpassungen eines PVD-Sensors ($PVD_{2B}^{DS} 2$) mit Deckschicht bei $TF = 3,1$ und $p_G = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar in Nyquist-Darstellung

so werden bei diesem deutlich geringfügigere Änderungen offenbar, wobei der zweite Impedanzbogen von vornherein mit einem größeren Durchmesser und damit auch größeren Impedanzen ausgeprägt ist. Für beide Messungen entsprechen die Mess-IDs 1 jeweils dem neuen, unbenutzten Sensorelement. Für die parallel betriebenen Sensorexemplare $PVD_{2B} 1$ und $PVD_{2B}^{DS} 1$ sind die zugehörigen Mikroskopaufnahmen in den Abbildungen 8.45 a) und 8.46 a) dargestellt. Die Mess-ID 3 entspricht bei beiden Sensorexemplaren der jeweils gealterten Variante in den Abbildungen 8.45 b) und 8.46 b). So beeinflussen die im Mikroskopbild erkennbaren morphologischen Änderungen auch das Messergebnis der Impedanzspektroskopie.

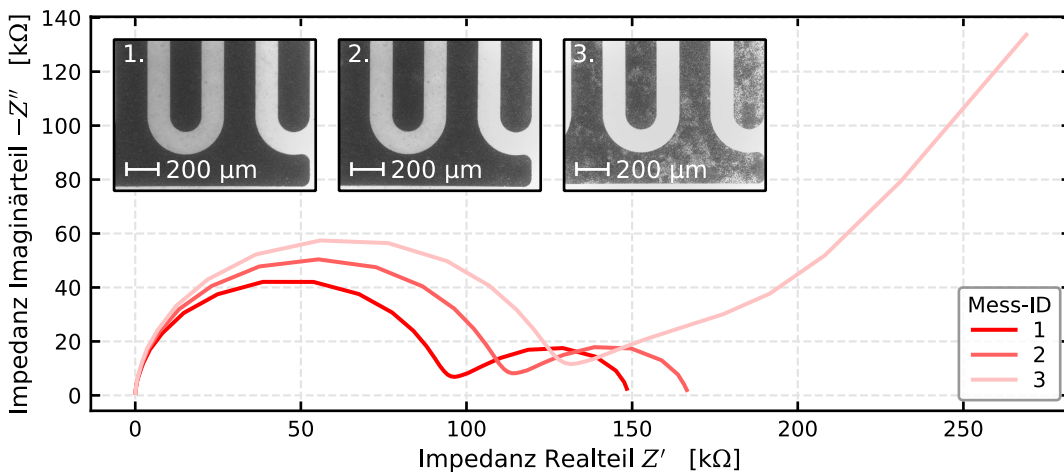


Abbildung 9.25.: Impedanzspektren eines PVD-Sensors ($PVD_{2B} 2$) ohne Deckschicht im Zeitverlauf bei $TF = 3,1$ und $p_G = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar

Die in Abbildung (9.25) erkennbaren Verschiebungen des ersten Halbkreises spiegeln sich auch bei einem Fit des CPE2-Modells wider, dessen Ergebnis in Tabelle (9.1) aufgelistet ist. Während der mit der reinen elektrischen Bulk-Leitung assoziierte Widerstand R_1 verschwindend gering bleibt, ist eine systematische Zunahme von R_2 zu erkennen, wobei sowohl die Kapazität C_2 als auch der Phasenwinkel φ_2 annähernd konstant bleiben. Größere Änderungen hingegen lassen sich für den zweiten Halbkreis bei allen drei Parametern R_3, C_3, φ_3 für den Wechsel von Mess-ID 2 auf 3

beobachten. Während bei Mess-ID 2 lediglich geringfügige morphologische Änderungen erkennbar waren, die sich auf vereinzelte, kleinere, durchscheinende Stellen im Bild des Durchlichtmikroskops beschränkten, ist die vormals geschlossene Elektrodenstruktur bei Mess-ID 3 weitgehend aufgelöst. Die Ergebnisse der Modellanpassung geben somit diese Entwicklung wieder, da die Änderungen von Mess-ID 1 auf 2 vergleichsweise gering sind. Die Zunahme beider Widerstandswerte R_2 und R_3 bei Mess-ID 3 kann für R_3 mit einer hohen Schichtwiderstandszunahme aufgrund der Verringerung der leitfähigen Pfade, beziehungsweise der Leitungsquerschnitte, aufgefasst werden, während sich durch die Elektrodendegeneration die Abstände der leitfähig verbundenen Elektrodenbereiche zueinander im Mittel vergrößern und somit auch eine höhere Anzahl an Korngrenzen im Elektrolyt überwunden werden muss.

ID	Δ_{Fit} [%]	R_1 [m Ω]	R_2 [k Ω]	C_2 [nF]	φ_2	R_3 [k Ω]	C_3 [nF]	φ_3
1	2,86	0,00	92,1	0,22	0,96	59,9	98,0	0,65
2	2,86	0,00	109,1	0,22	0,96	60,0	91,5	0,66
3	8,74	0,00	127,8	0,22	0,97	1159,8	67,5	0,49

Tabelle 9.1.: Modellparameter des CPE2-Fits für die Alterungsmessung von Sensorelement $PVD_{2B}2$ bei $TF = 3,1$ und $p_G = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar

Vergleicht man die Ergebnisse des Sensorelements ohne Deckschicht $PVD_{2B}2$ mit den Resultaten des Vergleichselements mit Deckschicht $PVD_{2B}^{DS}2$, das in Abbildung 9.26 hinsichtlich der Alterung mittels EIS charakterisiert ist, so erkennt man, wie bereits anhand der mikroskopischen Begutachtung, kaum Änderungen im Messverlauf und den zugehörigen Parametern der Modellanpassung in Tabelle 9.2, die auf eine Heizungsalterung zurückzuführen sein könnten.

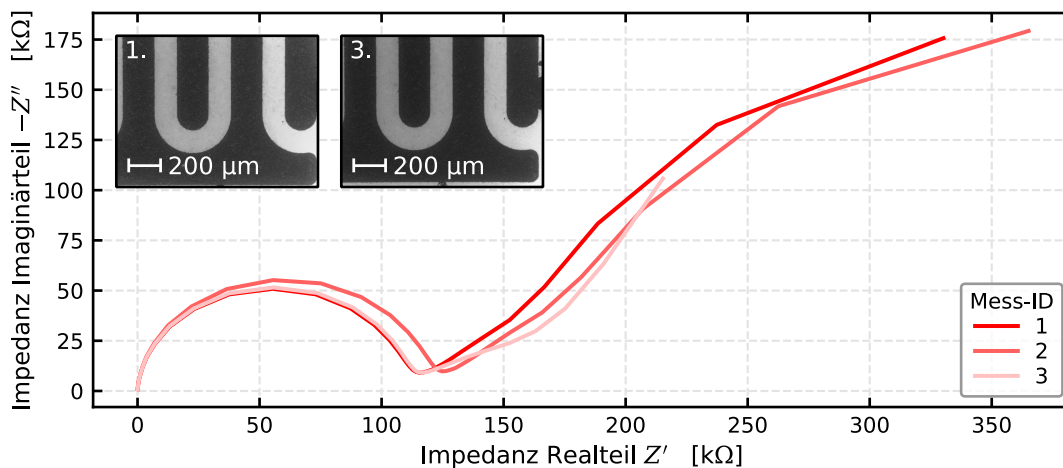


Abbildung 9.26.: Impedanzspektren eines PVD-Sensors ($PVD_{2B}^{DS}2$) mit Deckschicht im Zeitverlauf bei $TF = 3,1$ und $p_G = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar

ID	Δ_{Fit} [%]	R_1 [m Ω]	R_2 [k Ω]	C_2 [nF]	φ_2	R_3 [k Ω]	C_3 [nF]	φ_3
1	5,40	0,00	111,3	0,22	0,97	1377	81,8	0,55
2	5,23	0,00	120,7	0,22	0,97	1076	78,6	0,56
3	7,90	0,00	113,3	0,22	0,97	1860	82,8	0,48

Tabelle 9.2.: Modellparameter des CPE2-Fits für die Alterungsmessung von Sensorelement $PVD_{2B}^{DS}2$ bei $TF = 3,1$ und $p_G = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar

9.5. Diskussion der Charakterisierungsergebnisse

Die in diesem Kapitel und in Kapitel 8 präsentierten Ergebnisse zeigen einen möglichen stabilen Sensorbetrieb insbesondere von Deckschichtsensoren auf, wenn diese stabil beheizt werden können. Im Allgemeinen sind hierfür niedrige Betriebsspannungen sowohl für die Signalstabilität als auch für die Ansprechzeit von Vorteil. Die allgemeine Schichtstabilität bei den untersuchten PVD-Elementen ist noch nicht ideal, so ist ein Driften der Heizung zu erkennen, wodurch sich auch Änderungen für das eigentliche Sensorsignal ergeben. Ausgehend von den starken Indikationen einer thermischen Elektrodenalterung, die folglich zu einer Sensordrift führt, sind jegliche zu entwickelnde amperometrische O_2 -FES mit zusätzlichen Schutzmechanismen, wie beispielsweise dem hier gewählten mechanischen Schutz über eine zusätzliche Keramikschicht, zu versehen. Eine denkbare Alternative liegt in der Erprobung von katalytisch aktiven, hochtemperaturbeständigen Legierungen wie Platin-Iridium oder Platin-Rhodium [235]. Somit könnte der Nachteil einer verlängerten Ansprechzeit durch die Deckschicht umgangen werden.

Wenngleich die Indikation für eine morphologische Degeneration als Hauptursache einer Sensordrift angesichts der gezeigten Messergebnisse verschiedener Messverfahren als plausibel erscheint, können zu diesem Degradationsprozess weitere hinzukommen. Eine morphologische Degeneration kann beispielsweise auch durch das Pumpen von Sauerstoff unter die Anode hervorgerufen werden, indem der Sauerstoff zunächst eine Blasenbildung begünstigt, die zu Aufplatzungen führen kann [213]. Dies ist insbesondere für jene Realisierungen des elektrochemischen Systems Pt|YSZ der Fall, bei denen sich die Elektroden auf zwei verschiedenen Substratseiten gegenüberstehen und zudem gasdicht realisiert sind. Aber auch die Degeneration des Platins mittels Bildung von flüchtigen Oxiden ist möglich, sodass die Oberflächen und Berandungen erodieren. Neben einer Alterung der Elektroden kann auch der Elektrolyt degenerieren, so kann es beispielsweise zu einer Rissbildung kommen, die teilweise bereits schon während der Produktion erfolgt ist und unbedingt zu vermeiden ist (vgl. Abschnitt 5.5). Aber auch eine Elektrolyse der Elektrolytschicht ist bei höheren Spannungen denkbar, welche zudem temperaturabhängig sind [98], wenngleich diese Degeneration typischerweise mit einer sichtbaren Verfärbung des Elektrolytmaterials einhergeht. Zudem kann eine mögliche Veränderung der Kristallstruktur des Elektrolyts das Messergebnis beeinflussen. So wird 8YSZ in der Literatur üblicherweise als vollstabilisiert bezeichnet, jedoch zeigt das YSZ-Phasendiagramm [131] (vgl. Abbildung 3.6) für Temperaturen unter 1000°C neben der kubischen Phase weitere stabile Phasen auf. Es ist denkbar, dass sich bei andauerndem Sensorbetrieb in einem typischen Temperaturbereich von 600°C bis 800°C eine geringfügige Phasenumwandlung zum Gleichgewichtszustand hin ergibt. Auch thermische Wechselbelastungen können die Kristallstruktur durch die zu verrichtende mechanische Arbeit verändern. Die monokline Phase ist aufgrund des von den anderen Phasen stark abweichenden Ausdehnungskoeffizienten ein besonderes Risiko. Aus diesen Gründen wurde für die PVD-Sensorelemente 10YSZ als Basismaterial gewählt, um eine möglichst reine kubische Phase zu gewährleisten.

Die genauere Interpretation der elektrochemischen Vorgänge ist nicht Gegenstand dieser Arbeit und erfordert eine wohldefinierte Elektrodenmorphologie. Diese ist bereits in einigen Literaturquellen [135, 174, 213–215, 219, 236–239] im Ansatz zu finden. Die im Zuge dieser Arbeit unternommene Bestrebung zur Entwicklung von PVD-Sensorelementen zusammen mit dem ISE dient dem Langzeitziel, ein tieferes Verständnis durch definierbare Proben herzustellen. Wenngleich die Ergebnisse noch nicht final sind, gibt es einige vielversprechende Ansätze und die Dünnschichtsysteme konnten die Anfälligkeit für eine thermische Elektrodendegeneration eindrucksvoll zeigen.

10. Festkörperelektrolytsensoren mittels Inkjet-Rapid-Prototyping

Neben der Konzipierung und ersten Tests von amperometrischen O_2 -FES basierend auf einem lithographiegestützten PVD-Verfahren bietet es sich an, Sensorelemente aus einem Inkjet-Prozess (vgl. Abschnitt 4.2) zu untersuchen, der verglichen mit dem Siebdruck zusätzliches Verbesserungspotential hinsichtlich der Strukturbreite und damit auch der Wohldefiniertheit der Geometrie erlaubt. Erste Prototypen wurden von SCHWARZWÄLDER [178] realisiert und konnten vom Autor mittels der neuentwickelten Laborelektronik ersten automatisierten Charakterisierungen über Druckstufenfahrten unterzogen werden, wobei eine Teilmenge der Ergebnisse in [178] abgedruckt ist. Sensorelemente, die mithilfe eines Druckprozesses auf Basis einer digitalen Druckvorlage generiert werden, haben den entscheidenden Vorteil, dass die Geometrie und der Schichtaufbau mit vergleichsweise geringem Aufwand und zügig variiert werden kann, um so Verbesserungen hinsichtlich der Signalstabilität und Ansprechzeit zu erproben. Hierbei ist für eine verlässliche Analyse der Charakterisierungsergebnisse einer Sensorvermessung, ebenso wie schon beim Siebdruck und dem PVD-Prozess, die Reproduzierbarkeit der Fertigung von entscheidender Bedeutung.

10.1. Stand der Technik zu Beginn der Arbeit

Die im Vorfeld dieser Arbeit realisierten Inkjet-Elemente mit vereinfachter Elektrodengeometrie sind durch eine inhomogene Materialverteilung bei unscharfer Geometrieberandung geprägt (vgl. Abbildung 10.1). So lassen sich innerhalb der Platinschichten von Elektroden und Heizung streifenartige Farbunterschiede erkennen, die mit einer inhomogenen Materialverteilung einhergehen. Die über diese Schicht hinausgehenden Streifen auf dem Sensorelement sind hingegen betriebsbedingt, da das gezeigte Sensorelement mit der ersten Iteration des Sensoradapters (PA_1) betrieben wurde. Diese basiert auf Federkontakten, in die das Sensorelement eingeschoben werden muss, wodurch Schleifspuren entstehen.

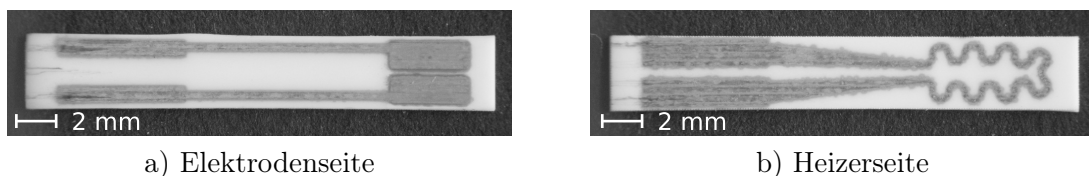


Abbildung 10.1.: Mikroskopie eines der ersten Inkjet-Sensoren (IJ_1) von SCHWARZWÄLDER

Die Fehler hinsichtlich der Wohldefiniertheit der Geometrie lassen sich in einer stärkeren Vergrößerung in Abbildung 10.2 deutlicher erkennen. So wird hier eine streifige Oberflächenstruktur offenbar, aber auch ein Helligkeitsgradient im Bereich zwischen den Elektroden in Abbildung 10.2 a) erkennbar, der in einem Verlaufen der Drucktinte begründet ist. Der effektive Elektrodenabstand ist undefiniert und variabel und es besteht Kurzschlussgefahr. Jedoch konnte dieses Sensorelement,

wenn auch nicht signalstabil, erfolgreich betrieben werden, sodass sich eine Abhängigkeit des O_2 -Partialdrucks zum Sensorstrom ergab. Bei der Heizungsgeometrie in Abbildung 10.2 b) kommen noch kreisförmige Störungen hinzu, die auf ein Verlaufen einzelner Druckpunkte und deren Fehlausrichtung zurückzuführen sind. Hierdurch ergeben sich entlang der Leiterbahn unterschiedliche Querschnitte. Zusammen mit der Inhomogenität der Materialdicke sind Widerstandsvariationen entlang der Leiterbahn zu erwarten, wodurch das Risiko eines Durchbrennens durch Erhitzung aufgrund lokal erhöhter Leistungsaufnahme gegeben ist. Somit konnten nach Stand der Technik zwar prinzipiell funktionsfähige, aber instabile vereinfachte Sensorelemente erstellt werden.

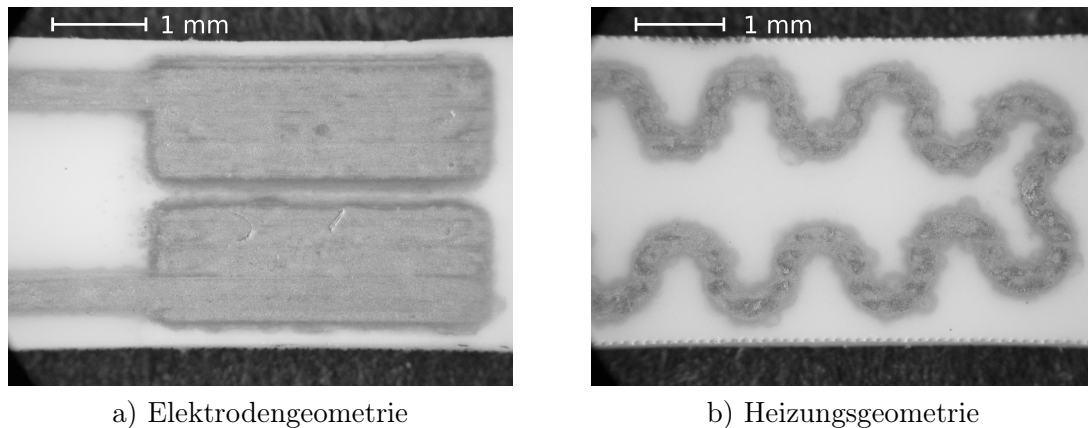


Abbildung 10.2.: Detailansicht eines der ersten Inkjet-Sensoren (IJ_1) von SCHWARZWÄLDER

10.2. Verfahrenstechnische Fortschritte beim Inkjetdruck

Ausgehend von den bestehenden technischen Lösungen für Prototypen amperometrischer O_2 -FES auf Inkjet-Basis in Abschnitt 10.1, wurde an Lösungsansätzen mittels verfahrenstechnischer Optimierung gearbeitet. Ebenso wie bei der Problematik der Sensordrift galt es, zunächst den Ausgangszustand zu charakterisieren und iterativ Variationen des Produktionsprozesses vorzunehmen und diese auszuwerten. Hierzu wurde eine Vielzahl studentischer Abschlussarbeiten zusammen mit SCHERER ausgeschrieben und betreut, die zu einer fortlaufenden qualitativen Verbesserung der Druckergebnisse sowie dem Verständnis der Einflussfaktoren auf die Druckergebnisse beigetragen haben [240–261].

Basierend auf den Ergebnissen von SCHWARZWÄLDER bestand zunächst die Notwendigkeit, einen stabilen Druckprozess zu gewährleisten. Die dort entwickelten Vorgehensweisen und Drucktintmischungen führten zwar zu Druckergebnissen (Charge IJ_1), jedoch kam es beim Druckprozess häufig und unregelmäßig zu Ausfällen der Druckerdüsen. Daher wurde insbesondere der Platindruck im Zuge einer verfahrenstechnischen Prozessoptimierung verbessert. Zu diesem Zweck wurden drei wesentliche und einfache Quantifizierungsverfahren für Einflussgrößen auf die Druckergebnisse vom Autor konzipiert und den studentischen Arbeiten zur Umsetzung zugewiesen. Das erste dieser Verfahren basiert auf der qualitativen Bewertung des Tintenausstoßes durch die Druckerdüsen mittels einer in den Drucker eingebauten Kamera in einem Klassifizierungssystem. Diese Methode wurde im Folgenden innerhalb der Arbeitsgruppe verfeinert und basiert mittlerweile auf der Bewertung von Punkten in einem Druckmuster mit Einzelpunkten. Zur Bewertung der Tintenstabilität wurde zudem ein Verfahren konzipiert, das auf ausgedehnten Fotoreihen von dicht verschlossenen Probenfläschchen basiert. Hierbei werden die im Zuge mehrerer Tage aufgenommenen Fotos hinsichtlich einer Sedimentation untersucht, die sich über einen Farbverlauf oder

eine klare Kante in der Fluidfärbung zeigt, wobei die relativen Höhen der Sedimentationsgrenze ausgewertet werden. Das dritte Verfahren umfasst die grundlegende Bewertung jeglicher Druckergebnisse mittels Inkjetdruck. So werden die Druckergebnisse nicht mehr wie in der Vergangenheit nur mit Aufsicht mikroskopiert, sondern hauptsächlich im Durchlichtverfahren, um so über die Absorption des Lichts, die von der aufgetragenen Materialdicke und dem jeweiligen Absorptionskoeffizienten abhängt [50, 52, 76], die Schichtdicke näherungsweise zu bestimmen. Ziel ist hierbei nicht eine exakte Bestimmung von Schichtdicken, sondern orts aufgelöste Messungen der Materialdichten. So erkennt man anhand der Durchlichtmikroskopie, wo beispielsweise vereinzelte Druckpunkte fehlplatziert sind, aber auch die Homogenität innerhalb einer Schicht. Aus den digitalen Durchlichtaufnahmen kann man im Folgenden die Druckhomogenität einfach in eine quantisierbare Kenngröße überführen, indem das Bild auf eine geschlossene Druckfläche zugeschnitten und in Graustufen konvertiert wird und eine statistische Auswertung über die Helligkeitsverteilung erfolgt. Dies kann auch automatisiert durch Skripts erfolgen, wobei die Ergebnisse der eigenentwickelten Lösung in [217] präsentiert sind, während die studentischen Arbeiten teils über individuelle Lösungen verfügen. Auch lässt sich bei einer definierten Geometrie, beispielsweise einem Rechteck, die Berandung analysieren, um die generelle Tintenausbreitung und die Konturschärfe zu bewerten. Hierzu wird ein Schwellenwert ermittelt, der zur Umwandlung des Druckbildes in eine Schwarz-Weiß-Darstellung dient, sodass ausgehend von beiden Rändern der unbedruckte Bereich spaltenweise bestimmt werden kann, um so die Breite der Geometrie zu ermitteln und im Längsschnitt die Abweichungen statistisch zu bewerten.

Zwei exemplarische Druckresultate sind in Abbildung 10.3 dargestellt. Hierbei handelt es sich um Platinschichten auf Heizungsdummy, die sowohl über eine Heizungsgeometrie, als auch ein YSZ-Elektrolyt im Siebdruck verfügen und hinsichtlich der Fertigung einer Vorstufe der VS_4 -Sensorcharge entsprechen. Gefertigt wurden diese Elemente im Zuge einer der studentischen Arbeiten [256] mit dem Ziel einer Elektrodendruckoptimierung und abschließenden Sensortests. Im Vergleich zu den ursprünglichen Druckergebnissen in Abbildung 10.2 ist eine deutliche Verbesserung der Kantenschärfe zu beobachten. Der Druck ist nicht mehr auf ein vereinfachtes Elektrodenlayout beschränkt, sondern es kann die Basisgeometrie der anderen Herstellungsvarianten realisiert werden. Bei beiden Elementen erkennt man einige Inhomogenitäten in der Platinschicht, jedoch sind diese Elemente im Zuge einer Charakterisierung betrieben worden, womit zumindest leichte Degradationserscheinungen des Platins zu erwarten sind. Darüber hinaus erkennt man besonders anhand von Abbildung 10.3 zahlreiche scherenartige Geometrien, die den rissbehafteten Untergrund verdeutlichen. So war der Elektrolyt höchstwahrscheinlich bereits vor der Produktion und dem anschließenden Testbetrieb aufgerissen, weil andere, neue Heizungsdummy dieser Charge ebenfalls Risse im Elektrolyten aufweisen.

Eine weitere Dokumentation des Fortschritts im Inkjetdruck ist in Abbildung 10.4 zu finden. Hierbei handelt es sich um eine Durchlichtaufnahme anderer Druckergebnisse unmittelbar auf dem Al_2O_3 -Substrat. Das Druckbild ist hinsichtlich der Kantenschärfe weiter verbessert, jedoch offenbaren sich stärker ausgeprägte streifenartige Strukturen, die mit dem Druckprozess zusammenhängen und entlang der jeweiligen Druckbahnen verlaufen. Daher kann die gesamte Geometrie aufgrund ihrer Dimensionierung nicht in einer Bewegung des Druckkopfes als Ganzes gedruckt werden, sondern es erfolgt eine Aufteilung des Druckmusters in einzelne Druckbahnen, die von der Anzahl der zu verwendenden Düsen sowie der eingestellten Auflösung abhängen. Insbesondere die streifenartige Unterbrechung der Geometrie in Abbildung 10.4 a) liegt an der variablen Winkeleinstellung des Druckkopfes zur Definition der Druckauflösung, die unzureichend realisiert ist. Es gibt zwar eine Winkelanzeige mit Nonius sowie eine digitale Korrekturfunktion, jedoch bleibt eine Restvarianz erhalten, die zu den gezeigten Störungen unterschiedlicher Ausprägung führt.

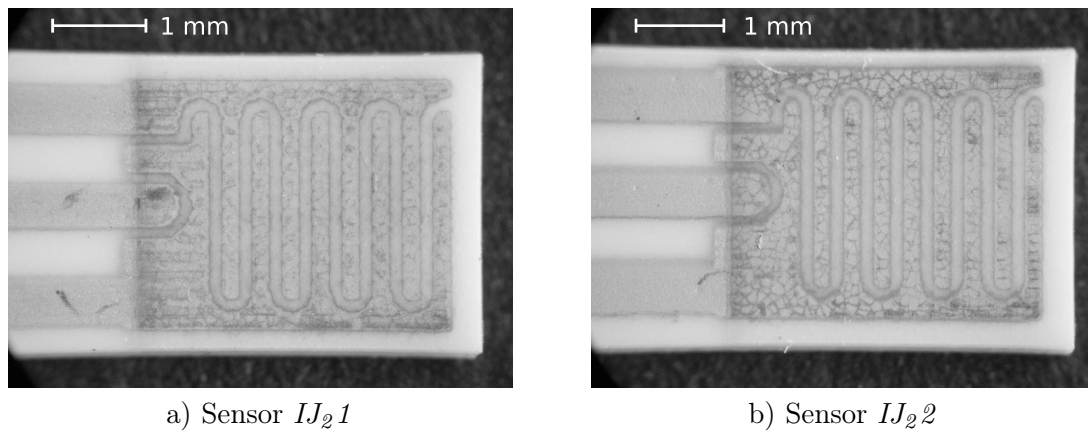


Abbildung 10.3.: Mikroskopie von Inkjet-Elektroden auf einem rissigen Siebdruck-Elektrolyt

Dies ist auch auf das Verhalten der Drucktinte auf dem Substrat zurückzuführen, die sich je nach Rezeptur, Untergrund und Temperatur zusammenzieht oder ausbreitet. Die tatsächliche optimale Druckbahnbreite entspricht somit nicht zwangsläufig der theoretischen Breite bei einer gegebenen Druckauflösung. Anhand der Schattierungen im Mikroskopbild kann man auch das Verlaufen der Tinte charakterisieren. Um trotz dieser Streifenproblematik funktionsfähige Sensorelemente herzustellen, wurde der Ansatz einer vorsätzlichen Verbreiterung der Druckbahnen verfolgt, sodass es zu einer Überlappung der einzelnen Druckbahnen und somit zu einer geschlossenen, elektrisch leitfähigen Schicht kommt. Neben der Verbesserung des Drucks von Platin wurden die gleichen Anstrengungen auch für den Elektrolyten unternommen, um so komplett im Inkjetdruck hergestellte Sensorelemente untersuchen zu können.

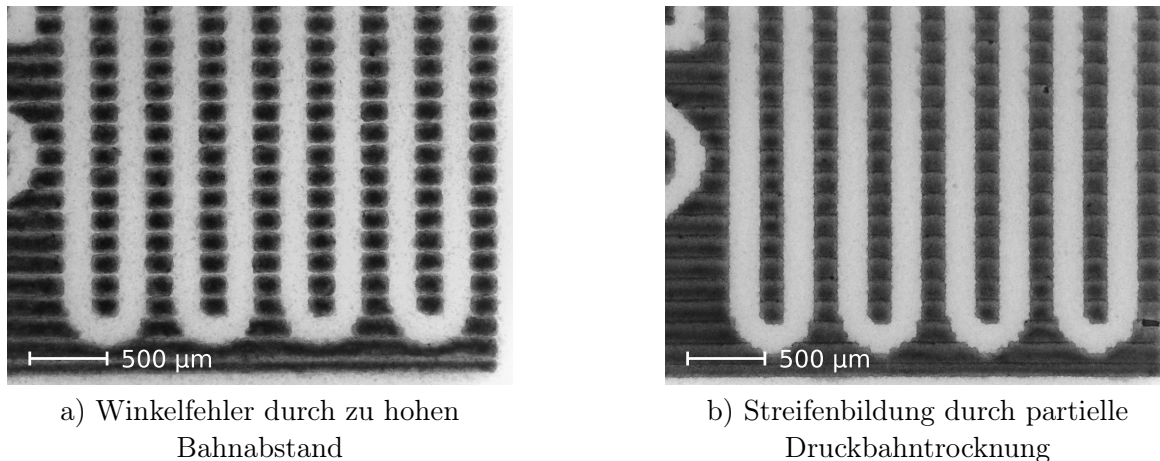


Abbildung 10.4.: Mikroskopie (DL) von Inkjet-Elektroden mit Winkelfehler (IJ_3) [251]

10.3. Messungen mit Inkjet-Sensorelementen

Ziel der Herstellung von Sensorelementen im Inkjet-Verfahren ist die Ermöglichung eines Rapid-Prototypings zum Erproben neuer Sensorgeometrien unter Materialvariation. Ausgangsbasis hierfür muss jedoch eine qualitativ hochwertige Fertigung von Sensorelementen sein. Aussichtsreiche Fertigungsrealisierungen müssen auch hinsichtlich ihrer Eigenschaften als Sensorelemente untersucht werden. Hierzu dient die neuentwickelte Laborelektronik (vgl. Kapitel 7), die einen Betrieb

der Sensorheizungen mit bis zu 50 V erlaubt, wodurch Sensorelemente mit Kaltwiderständen bis zu $200\ \Omega$ betrieben werden können. Somit ermöglichte diese Entwicklung auch die automatisierte und somit standardisierte Vermessung der ersten Inkjet-Sensoren von SCHWARZWÄLDER, die für ein Sensorelement ($IJ_1 1$) in Abbildung 10.5 dargestellt ist. Die grundlegende morphologische Beschaffenheit des Druckbildes entspricht qualitativ des in Abbildung 10.2 gezeigten Elements. Das vermessene Sensorelement zeigt, wie eine Vielzahl der hergestellten Proben, eine Abhängigkeit des Sensorstroms I_S vom O_2 -Partialdruck p_{O_2} , die sich als Kennlinie darstellen lässt. Diese Messung ist, wie die anderen Charakterisierungsmessungen, im Zuge einer Druckstufenfahrt entstanden, die zudem unter variierenden Betriebsparametern wie dem Temperaturfaktor TF und der Anodenspannung U_A durchgeführt wurde. Der Fokus von Abbildung 10.5 liegt auf der höchsten Anodenspannung von $U_A = 600\ \text{mV}$, da hier das größte Sensorsignal erzielt wurde. Dieses Sensorelement ist jedoch nicht zeitlich stabil, was auch auf die anderen untersuchten Exemplare zutrifft. In diesem Fall kommt es zu einer Signaldrift von ca. 2%/h, es gilt jedoch zu erwähnen, dass auch die Heizung einer signifikanten Änderung unterlag. Während die Änderung des Kaltwiderstands der Heizung nicht unmittelbar zugänglich ist, kann die Heizleistungsaufnahme P_H als Indikator einer Alterung der Heizung dienen, auch wenn in den ersten Betriebsstunden ein Sinken der Leistungsaufnahme aufgrund der thermischen Wechselwirkung mit der Umgebung bis zur Einstellung eines dynamischen Gleichgewichts zu erwarten ist. So ist eine Änderung der Sensortemperatur in diesem Fall eine mögliche Erklärung für die vorgefundene Signaldrift.

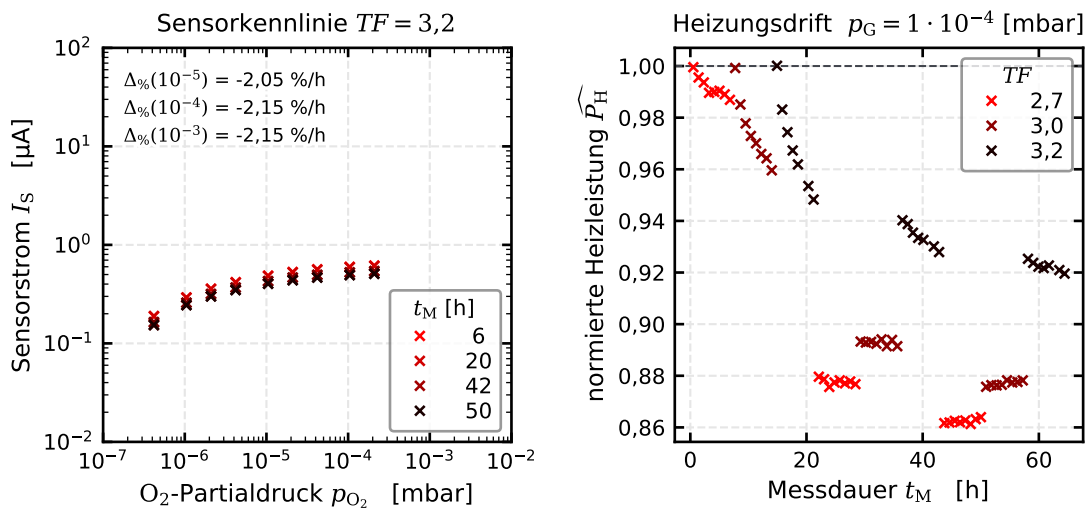


Abbildung 10.5.: Charakteristik eines Inkjet-Sensors ($IJ_1 1$) von SCHWARZWÄLDER bei konstanter Anodenspannung $U_A = 600\ \text{mV}$

Im Zuge der Fortentwicklung der Drucktechnik wurden ausgewählte Druckfortschritte zu funktionsfähigen Sensorelementen umgesetzt. Hierbei wurde vermehrt auf Heizungsdummy's zurückgegriffen, um den Verfahrensaufwand zu minimieren. Im Inkjet-Verfahren müssen ca. 20 – 40 Einzelschichten aufgebracht werden, die in regelmäßiger Folge getrocknet und gesintert werden müssen, um ein Materialverlaufen und Trocknungsrisse zu vermeiden. So besteht das Sensorelement $IJ_2 1$ [256] in Abbildung 10.3 aus Inkjet-Platinschichten auf einem Heizungsdummy und zeigt wiederum eine Sensorfunktion bei leichter Drift. Eine weitere Variante der Kombination aus Heizung und Elektrolyt im Siebdruck und Inkjet-Elektroden zeigt in Abbildung 10.7 aufgrund des Fehlens einer zusätzlichen Deckschicht niedrige Ansprechzeiten. Diese stoßen an die Geschwindigkeitsgrenze der Druckregelung und zeigen somit weiteres Entwicklungspotential der Versuchseinrichtungen auf.

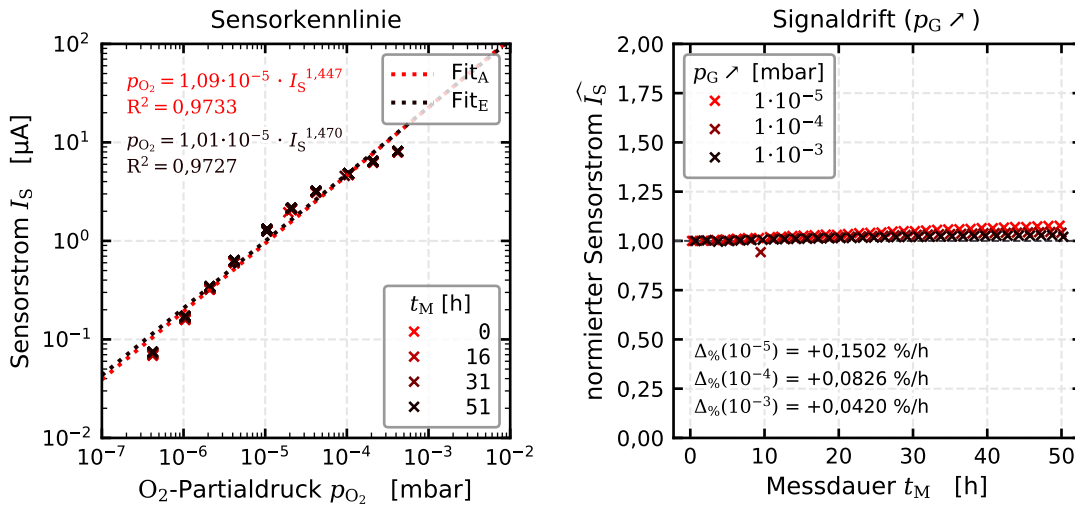


Abbildung 10.6.: Charakteristik eines Inkjet-Sensors (IJ_21) bei $TF = 3,4$ und $U_A = 300 \text{ mV}$

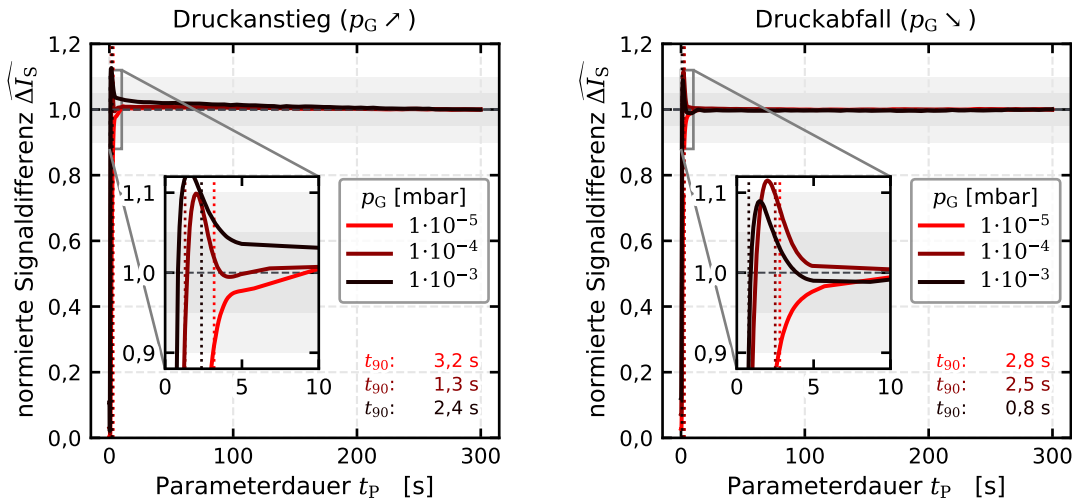


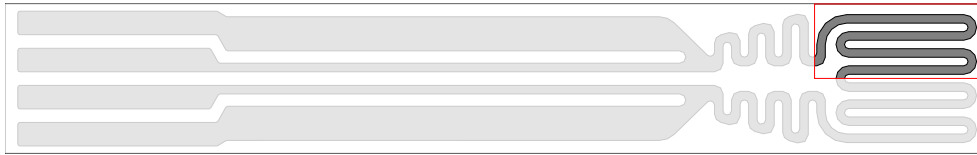
Abbildung 10.7.: Ansprechzeiten eines Inkjet-Sensors (IJ_31) bei $TF = 3,4$ und $U_A = 100 \text{ mV}$

10.4. Entwicklung eines Druckverfahrens zur verteilten Druckpunktplatzierung

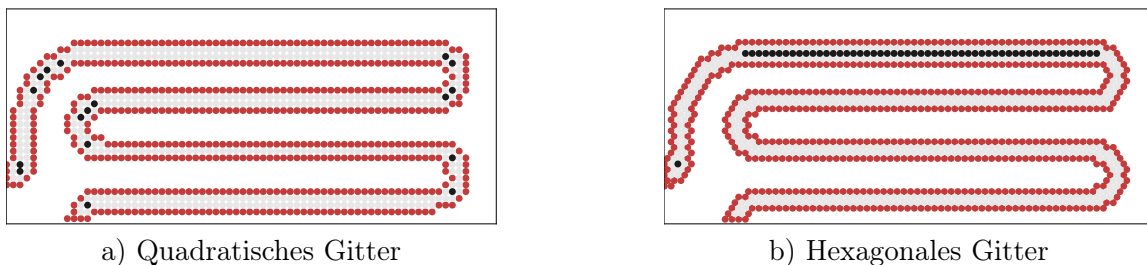
Aufgrund der beim Inkjetdruck durch das Drucktropfenvolumen definierten Flüssigkeitsmenge wird die realisierbare Druckauflösung ohne Verlaufen der Kanten begrenzt. So kann das volle Auflösungsvermögen des eingesetzten Inkjet-Druckers nicht genutzt werden und es entsteht eine verschärfte Diskretisierungsproblematik, weil die zu druckende Geometrie in ein grobes Raster überführt werden muss. Zur Veranschaulichung der Problematik werden Ausschnitte einer Sensor-Heizerwendel (H_{4L}) gezeigt, die sich in dem in Abbildung 10.8 markierten Bereich befinden.

10.4.1. Diskretisierungsproblematik beim Inkjetdruck

Grundsätzlich erfolgt der Inkjetdruck unter Verwendung einer Rastergrafik als Druckvorlage. Daher muss zunächst die CAD-Vorlage mittels Diskretisierung in eine Rastergrafik überführt werden. Der einfachste Lösungsansatz besteht darin, eine Zielauflösung zu wählen und anschließend


 Abbildung 10.8.: Ausschnitt der Sensorheizung (H_{4L}) zur Illustration der Druckmustergeneration

punktweise zu bestimmen, welche Gitterzellen sich innerhalb einer geschlossenen Fläche der CAD-Vorlage befinden und daher gedruckt werden sollen. Dieses Verfahren kann dadurch erweitert werden, dass für teilgefüllte Zellen ein Schwellenwert definiert wird, der als zusätzliches Entscheidungskriterium zum Setzen eines Rasterpunktes dient. So entsteht eine vollflächige Druckvorlage, die die CAD-Vorlage approximiert. Prinzipiell kann die CAD-Vorlage durch die Wahl einer höheren Druckauflösung besser approximiert werden, da die digitalen Rasterpunkte kleiner werden, ähnlich zur Approximation des Riemann-Integrals in kleiner werdenden Intervallen. Jedoch sind einerseits der Auflösung technische Grenzen durch die Positionssteuerungen des eingesetzten Druckers gesetzt, andererseits bleibt die Tropfengröße eines Druckkopfs unabhängig von jeglicher Auflösungsänderung. So kann der Abstand der einzelnen Drucktropfen variiert werden. Eine Änderung der Tropfengröße hingegen erfordert eine Abänderung der physikalischen Betriebsparameter, die Wahl eines anderen Druckkopftyps, beispielsweise mit kleineren Düsen. Für einen ausgewählten Druckkopf ergibt sich somit die Problematik, die Tropfengröße geeignet auf dem Drucksustrat zu deponieren. Der Abstand der Druckpunkte muss so gewählt werden, dass sich geschlossene Schichten ergeben, jedoch darf dieser nicht zu gering ausfallen, da sonst das auf die Substratoberfläche aufgebrauchte Tintenvolumen zu hoch wird, sodass die Tinte verläuft. Diese Verlaufsgrenze ist abhängig von den physikalischen Eigenschaften der Tinte und des Substrats sowie dem Tropfenvolumen und ist über die empirische Bestimmung mittels eines Experiments am einfachsten zugänglich.



a) Quadratisches Gitter

b) Hexagonales Gitter

 Abbildung 10.9.: Diskretisierungsproblematik des Inkjet-Drucks von filigranen Strukturen (H_{4L})

Im Folgenden wird die Druckauflösung einer Schicht für die einfachere Darstellung derart festgelegt, dass die Punktabstände dem Tropfendurchmesser eines einzelnen Tropfens entsprechen. Diese Festlegung lässt sich beliebig linear skalieren. Es kann eine frei wählbare Überlappung oder ein Zwischenraum über die Multiplikation der Abstände mit einem einzelnen Faktor herbeigeführt werden. Wird die Druckvorlage mit dieser Auflösung diskretisiert, so ergibt sich das in Abbildung 10.9 a) skizzierte Bild für einen Heizungsausschnitt. Hierbei sind die späteren Druckpunkte durch Kreise approximiert und hinsichtlich ihres Abstands zur Außenseite farblich markiert. Es ergibt sich ein quadratisches Gitter, das die Krümmungen in diesem Bereich der Heizerwendel nur grob approximieren kann. Die gewählte Punktgröße der Darstellung liegt bei $55\ \mu\text{m}$, die eine typische Größe für das eingesetzte Drucksystem aus Druckkopf und Tinte darstellt [240]. Ausgehend von der Illustration wird für die Breite der Heizmäander ein schwerwiegendes Problem offenbar. So ist zu erkennen, dass drei der vier horizontal verlaufenden Bahnen mit einer Breite von vier

Punkten approximiert werden, während eine Bahn lediglich 3 Punkte breit ist. Wird diese Druckvorlage gedruckt und aufgeheizt, so ist bei dem dünneren Abschnitt ein erhöhter Widerstand und damit eine erhöhte Leistungsaufnahme gegeben, die zu Lasten von Lebensdauer und Ausfallsicherheit geht. Außerdem erkennt man relativ große Zwischenräume an den Schnittpunkten der Gitterränder. Diese können durch einen größeren Tropfen oder eine kleinere Auflösung vermindert werden, jedoch käme es dann entlang der Mittellinien der Druckpunkte zu einer Überlappung.

Sollen die Druckpunkte gleichmäßiger verteilt werden, so ist es naheliegend, den Vergleich zu Kristallgitterstrukturen zu ziehen und auf die planare Problemstellung zu transferieren. So ist die Dichte eines Kristalls in kubischer Anordnung geringer als in der hexagonal dichtesten Kugelpackung. Übertragen auf die ebene Problemstellung kann daher ein hexagonales Grundgitter gewählt werden, um eine homogenere räumliche Verteilung des Materials zu ermöglichen. Eine mögliche Diskretisierung gleichen Punktabstands ist in Abbildung 10.9 b) dargestellt. Auch hier zeigen sich Probleme hinsichtlich der Außenkonturrepräsentation und auch hier besitzen die einzelnen Leiterbahnen unterschiedliche Dicken. Jedoch ist die Homogenität der Schicht augenscheinlich erhöht. Da die Homogenität einer der Problembereiche des Inkjetdrucks von Sensorfunktionsschichten ist, stellt die Verwendung eines hexagonalen Grundgitters einen Verbesserungsansatz dar. Um bei einem Inkjetdrucker ein hexagonales Gitter einsetzen zu können, ist jedoch eine Abänderung der Druckvorlage vonnöten. Eine Möglichkeit wäre die Treiberanpassung, die jedoch aufwendig ist und in enger Kooperation mit dem Hersteller erfolgen müsste, beziehungsweise diesem in Auftrag gegeben werden müsste. Ein alternativer direkter Lösungsansatz liegt in der approximativen Definition des hexagonalen Gitters über ein viel feineres quadratisches Gitter. So kann man auf dem zugrundeliegenden feineren, quadratischen Gitter die Druckpunkte genauer positionieren. Um trotz der höheren Gitterauflösung die Punktzahl nicht zu erhöhen, werden folglich nur die Mittelpunkte der späteren Druckpunktpositionen als Gitterpunkt in das Raster eingetragen, sodass sich in der Druckvorlage keine geschlossenen Flächen mehr ergeben. Voraussetzung hierfür ist, dass der Drucker eine höhere Druckauflösung zulässt, als diejenige, die aufgrund der Limitierungen durch das Tropfenvolumen genutzt werden soll.

10.4.2. Druckpunktplatzierung als Partikelsimulation

Die grundlegende Vorgehensweise der Druckpunktplatzierung über eine Vorlage, die der maximalen vom Drucker unterstützten Auflösung entspricht, lässt sich auch zu einer verbesserten Konturdarstellung erweitern, um so die CAD-Vorlage in der Realität präziser wiedergeben zu können. So können die Ränder der zu druckenden Flächen in einem Schritt analysiert werden, woraufhin entlang der Berandung Druckpunkte gesetzt werden, um diese möglichst präzise abzubilden. Beim Übergang von der Berandung zur ausgefüllten Fläche hingegen bietet es sich an, das hexagonale Gitter zu verwenden, um so eine höchstmögliche Homogenität zu gewährleisten. Diese Grundidee diente als Themenstellung für eine studentische Arbeit [250] und wurde dort zusammen mit der hexagonalen Diskretisierung umgesetzt und im Detail dokumentiert. Jedoch wird bereits aus Abbildung 10.9 ersichtlich, dass diese Methode für solch dünne Strukturen mit nur wenigen Punktdurchmessern Breite keine optimale Lösung darstellen kann, da ein Übergang von Berandung zu Innenfläche bei einer Druckbreite von vier Punkten bereits der Innenfläche gleichzusetzen ist. Zur Lösung der Probleme von Schichthomogenität und Konturdarstellung wurde daher ein Weg gewählt, der prinzipiell auf sämtliche Flächendruckanwendungen erweitert werden kann. Ausgehend von der Grundidee der Nutzung der maximalen Druckerauflösung zur Druckpunktplatzierung erweist es sich als zweckmäßig, die Problemstellung als Partikelsimulation der Druckpunkte zu modellieren. Ziel ist es, die paarweisen Abstände der Druckpunkte untereinander

zu homogenisieren bei gleichzeitiger Ausfüllung der gesamten Fläche. Dies kann in Analogie zu einem Gedankenexperiment in zwei Raumdimensionen erfolgen, indem die zu bedruckende Fläche mit gleichnamig geladenen Teilchen aufgefüllt wird, die sich folglich abstoßen. Zur Wahrung der Geometrie gilt die Randbedingung, dass kein Teilchen außerhalb der Geometriegrenzen existieren kann. Das zu erwartende Ergebnis ist ein Zustand minimaler Energie, in dem die Teilchen homogen verteilt die gesamte Fläche ausfüllen, wobei sich im Allgemeinen ein lokales Minimum der Energie einstellt.

Eine Anforderung an die Schicht ist die Gewährleistung einer möglichst hohen Homogenität bei gleichzeitiger Realisation der Außenkonturen. Folglich müssen die Druckpunkte auf die zu bedruckende Fläche eingeschränkt werden. Zur Vereinfachung kann man einen Druckpunkt lediglich über den Mittelpunkt modellieren. Um die Druckpunkte trotzdem auf die zu druckende Fläche zu beschränken, müssen die Außenkonturen um einen Druckpunktradius kontrahiert werden. Die einfachste Form der Bereitstellung liegt in der unmittelbaren Zurverfügungstellung der kontrahierten Konturen für den Algorithmus. Dies kann beispielsweise über das CAD-Programm unmittelbar an der Vorlage durchgeführt werden. Letztendlich soll die Ausgabe der Partikelsimulation eine druckbare Bilddatei als Rastergrafik beinhalten. Um die höchstmögliche Präzision zu ermöglichen, wird die maximale Druckauflösung des Geräts gewählt. Somit ist jegliches Ergebnis an diese maximal erzielbare Genauigkeit gebunden. Hierzu bietet es sich an, die CAD-Vorlage direkt in eine Druckvorlage mit maximaler Auflösung zu überführen, bei kontrahierten Berandungen. Diese Bilddatei kann folglich direkt zur Gültigkeitsprüfung der Druckpunktposition herangezogen werden. Liegt der Druckpunkt auf einem schwarzen Bildpunkt der Vorlage, so ist dieser gültig.

Für eine Partikelsimulation ist zunächst die Zahl der Partikel zu bestimmen, um Berechnungen mit diesen durchführen zu können. Da das Ziel der Simulation auf eine homogene Ausfüllung der Druckgeometrie abzielt, kann man im Vorfeld eine Punktdichte vorgeben. So liegt es in der Wahl des Benutzers, wie stark die Druckpunkte überlagern, wenn dieser im Vorfeld die Druckpunktgröße spezifiziert. Es kann je nach Anwendung von Vorteil sein, unmittelbar vollständig geschlossene Schichten mit einer hohen Druckpunktüberlagerung oder aber Einzelpunkte mit geringen Zwischenräumen zu drucken. Die zu erwartende Phänomenologie wird über die Punktdichte definiert. Hinsichtlich der grundlegenden Funktion der Partikelsimulation ist die Anzahl der Punkte, beziehungsweise deren Dichte, unerheblich, es kann jeweils ein lokales Minimum gesucht werden, im elektrostatischen Analogon würde sich die Energie ändern. Auch für die Partikelsimulation kann man das Minimum einer virtuellen Energie berechnen, so ergibt sich ein Optimierungsproblem. Für die Lösung von Optimierungsproblemen gibt es verschiedene Möglichkeiten, der hier gewählte Lösungsansatz basiert auf einer *Monte-Carlo-Simulation* [262–266], speziell in Form des METROPOLIS-Algorithmus [263, 264, 267]. Bei Monte-Carlo-Simulationen handelt es sich um Simulationsverfahren auf Basis von Zufallszahlen, die typischerweise iterativ erfolgen. Der METROPOLIS-Algorithmus verwendet, ausgehend von einem Basis-Zustand im Zuge einer MARKOV-Kette, einen zufällig erzeugten neuen Zustand in der Nähe des Ausgangszustands zur weiteren Iteration. Für diesen Zustand wird eine virtuelle Energie berechnet. Ist diese geringer als die Energie des Ausgangszustands, so gilt der neue Zustand. Für neue Zustände höherer Energie wird in Abhängigkeit der Energiedifferenz ΔE_M eine Akzeptanzwahrscheinlichkeit der Form

$$w_M = \exp\left(\frac{-\Delta E_M}{k_B T_M}\right) \quad (10.1)$$

genutzt, wobei k_B die BOLTZMANN-Konstante und T_M die Systemtemperatur sind. Wird die Temperatur systematisch verringert, um eine Konvergenz zu erzwingen, so entsteht das *Simulated Annealing*-Verfahren, das prinzipiell gegen das globale Optimum konvergiert [268, 269].

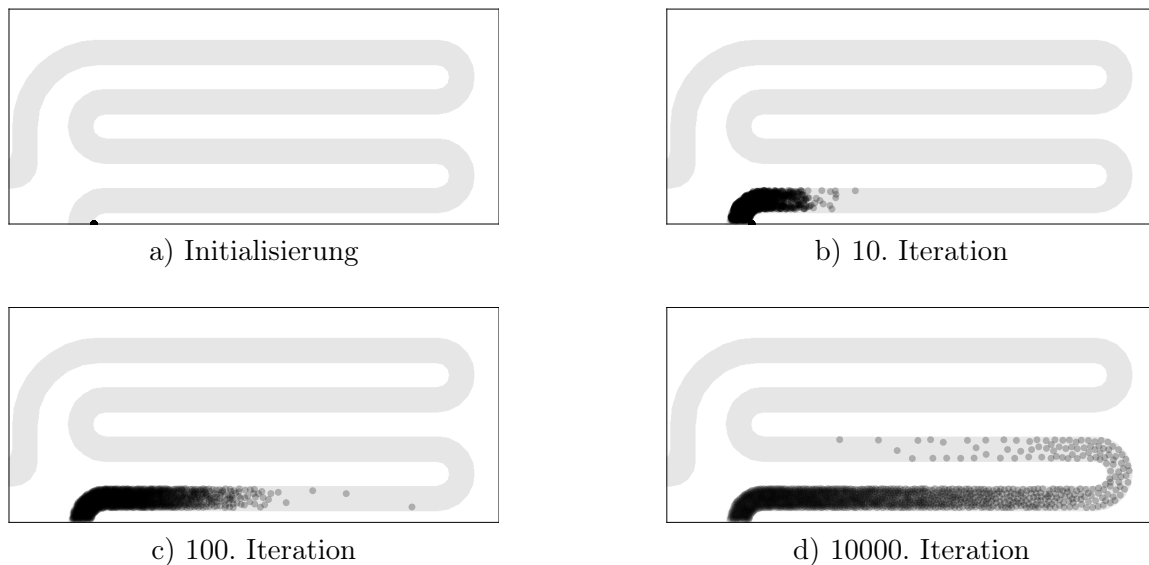


Abbildung 10.10.: Ergebnis des numerischen Verfahrens zur Druckpunktgeneration mittels Monte-Carlo-Simulation (H_{4L}) bei einem gemeinsamen Partikelstartpunkt

Für das gegebene Problem ist im ersten Schritt das Erreichen eines lokalen Minimums ausreichend und die Systemtemperatur kann zunächst als Null definiert werden, sodass lediglich Zustände geringerer Energie akzeptiert werden. Diese Vereinfachung reduziert den Rechenaufwand jeder Iteration, da die Auswertung von Exponentialfunktionen vermieden wird. Führt man diesen Algorithmus nun auf einem Testmuster aus, so erhält man für einen gemeinsamen Startpunkt aller Partikel innerhalb der Beschränkungen das in Abbildung 10.10 dargestellte Ergebnis. Hierbei sind die Druckpunkte als dunkle transparente Kreisflächen approximiert, die zu bedruckende Geometrie ist hellgrau dargestellt. Ausgehend von den in Abbildung 10.10 d) gezeigten 10^4 Iterationen des Lösungsalgorithmus ist davon auszugehen, dass homogene Lösungen erst in Bereichen ab 10^6 – 10^8 Iterationen zu erwarten sind. Die hier gezeigte Simulation besitzt für 10^4 Iterationen eine Laufzeit von ca. $t_S \approx 166$ s unter Verwendung von Python auf einem *Core i7 8700* Prozessor von *Intel*. Angesichts des kleinen Ausschnitts der eigentlichen Geometrie, der hier simuliert wird, und der Tatsache, dass eine akzeptable Lösung erst bei einer erheblich höheren Iterationszahl zu erwarten ist, erscheint dieses Vorgehen als nicht sonderlich zielführend.

Die Anforderung einer homogenen Punktverteilung über die gesamte zu bedruckende Fläche kann für die Initialisierung ausgenutzt werden. So kann die Gesamtgeometrie in einzelne Zellen unterteilt werden, um in jeder Zelle eine Druckpunktinitialisierung der zu erwartenden Druckpunkte vorzunehmen. Die Anzahl der zu erwartenden Druckpunkte lässt sich mittels einer Flächenberechnung bestimmen. Hierfür kann die nichtkontrahierte Druckvorlage in maximaler Druckerauflösung verwendet werden. In jeder Zelle wird die Anzahl der zu bedruckenden Pixel gezählt, indem die Bildinformation als Matrix aufgefasst wird und die Summen der Untermatrizen gebildet werden, indem die schwarze Druckfläche jeweils als 1 und die weißen Freiräume als 0 interpretiert werden. Vorab kann die virtuelle Kreisfläche eines Druckpunktes berechnet und die Anzahl der Druckpunkte somit durch Quotientenbildung samt Rundung ermittelt werden. Für die virtuelle Kreisfläche ist hierbei die Punktdichte zu berücksichtigen, sodass der Durchmesser der virtuellen Kreisfläche dem Punktabstand entspricht. Um der ermittelten Punktzahl je Zelle einen Startwert zuzuordnen, bietet es sich an, die Zelldimensionierung kleiner als die Strukturabstände der CAD-Vorlage zu bilden, sodass jede Zelle nur eine einzige geschlossene Fläche beinhaltet. Wird die Simulation unter den abgewandelten Startbedingungen durchgeführt, ergibt sich der in Abbildung 10.11 dargestellte

Iterationsverlauf. Die Zellen sind durch ihre Außenbegrenzungen dargestellt und die Initialisierung der Druckpunkte erfolgt über ein direktes Suchverfahren vom unteren rechten Zellrand aus auf einem gültigen Bereich. Verglichen mit nur einem gemeinsamen Startpunkt in Abbildung 10.10, zeigt Abbildung 10.11 bereits nach 100 Iterationen eine verhältnismäßig homogene Verteilung der Druckpunkte.

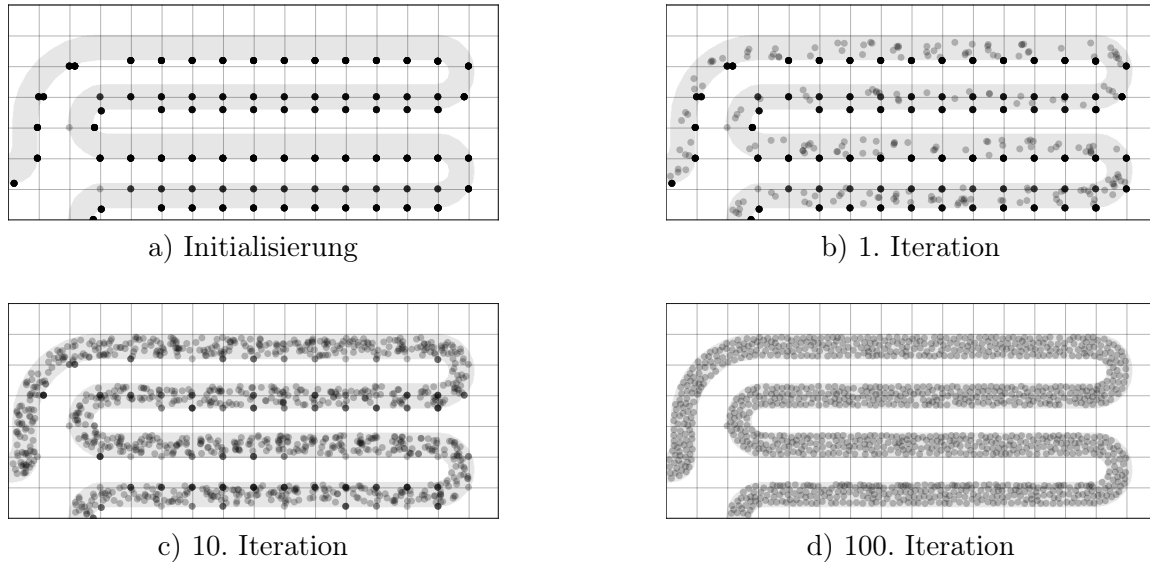


Abbildung 10.11.: Ergebnis des numerischen Verfahrens zur Druckpunktgeneration mittels Monte-Carlo-Simulation (H_{4L})

Zur Durchführung der eigentlichen Optimierung fehlt noch die Angabe der Energie, die minimiert werden soll. Ausgehend vom elektrostatischen Analogon wurde zunächst eine Energie der Form $E_M \propto 1/r^2$ gewählt, wobei r den jeweiligen Punktabstand definiert. Für das gegebene Problem bietet es sich jedoch an, eine möglichst kurzreichweitige Energiedefinition zu wählen, da jeder Druckpunkt im Wesentlichen nur von den nächsten Nachbarn beeinflusst werden soll. Daher wurde analog zum LENNARD-JONES-Potential [52, 76, 136] eine Energie der Form

$$E_M \propto 1/r^6 \quad (10.2)$$

gewählt, jedoch als abstoßendes Potential mit positiver Energie. Um die numerische Lösbarkeit zu gewährleisten und die Polstelle bei $r = 0$ zu vermeiden, wurden zwei zusätzliche Energiebereiche definiert. Ist der Abstand $r < 1$, so wird die Energie auf $E_M = 100$ definiert, während für $r = 0$ eine Energie von $E_M = 1000$ definiert ist. Durch dieses Vorgehen wird die genutzte Funktion zwar unstetig, im Gegenzug wird das numerische Phänomen der Auslöschung bei Berechnungen mit begrenzter Relativgenauigkeit verhindert. Zur Abstandsbestimmung wird die EUKLID-Norm (2-Norm) [66] verwendet. Die Bezugsgröße des Abstands ist hier die Gitterdiskretisierung der maximalen Druckerauflösung in Pixeln, daher sind im Vorfeld alle notwendigen Größen, wie beispielsweise der Punktdurchmesser, in diese Maßeinheit umgerechnet worden. Die Partikelposition kann daher durch Rundung direkt in die spätere Pixel-Position der Ausgabegrafik konvertiert werden, während die Partikelposition im Zuge der Simulation durch eine Fließkommarepräsentation als double-Wert verarbeitet werden kann, um gegenüber den diskreten Gitterpositionen eine höhere Präzision kleinerer Änderungen zu erzielen. Grundsätzlich ist es möglich, die Gesamtenergie zu bestimmen, indem alle paarweisen Partikelwechselwirkungen analysiert werden. Hierdurch ergibt sich für den zugrundeliegenden Algorithmus die Ordnung $O(n^2)$, da jedes der n Partikel mit jedem anderen interagieren muss. Bei größeren Geometrien, wie beispielsweise die komplet-

te Sensorheizung oder höhere Punktdichten, ist dieses Verhalten nachteilig. Für jeden einzelnen Druckpunkt ist nur die unmittelbare Nachbarschaft von Bedeutung, weniger die Fernordnung, was durch eine Energiefunktion des Typs $E_M \propto 1/r^6$ gut darstellbar ist. Angesichts der 6. Potenz im Zähler erscheint es auch unnötig, die Interaktion zwischen zwei weit entfernten Teilchen miteinander zu berechnen, diese läuft Gefahr, die Maschinengenauigkeit, beziehungsweise die Genauigkeit der gewählten Darstellung, mit 64 Bit zu unterschreiten. So besitzt eine 64 Bit Fließkommazahl nach IEEE 754-1985 [66, 130, 270] 52 Bit in der Mantisse, die für die Speicherung der Ziffernfolge verantwortlich ist, während 1 Bit für das Vorzeichen und 11 Bit für den Exponenten, also die Kommaverschiebung, verwendet werden. Mit 52 Bit lässt sich so die Zahl $2^{52} \approx 4,5 \cdot 10^{15}$ über die Mantisse darstellen, wodurch die relative Genauigkeit als Kehrwert resultiert. Sind in der zuvor definierten Energiefunktion beispielsweise zwei Druckpunkte 1000 Pixel entfernt, ergibt dies eine Energie $E_M \propto 10^{-18}$, die die Maschinengenauigkeit unterschreitet und nicht zeitgleich mit einer Kommaverschiebung von 0 in der Mantisse gespeichert werden kann. Aus Gründen der Maschinengenauigkeit ist für die Überlagerung der Druckpunkte während der Initialisierung die Energie nach oben hin beschränkt, um Energieänderungen durch eine Punktverschiebung auflösen zu können. Ausgehend von der Erwartung der Nichtsignifikanz einer Teilmenge der Berechnungen für weiter entfernte Punkte aufgrund der Kurzreichweitigkeit der Wechselwirkung durch die gewählte Modellierung ist es daher zweckmäßig, für jeden einzelnen Punkt die mit ihm wechselwirkenden Punkte zu begrenzen. Dies kann am einfachsten über die im Zuge der Initialisierung eingeführten Zellen realisiert werden, indem jeder Punkt einer Zelle zugeordnet bleibt und nur mit den Punkten der eigenen Zelle sowie den acht benachbarten Zellen wechselwirkt. Dieses Vorgehen ist in Abbildung 10.12 dargestellt. Die Segmentierung des Berechnungsprozesses sorgt dafür, dass der Berechnungsaufwand signifikant absinkt, so ist die Komplexität nur noch $O(n \cdot n')$, wobei $n' \ll n$ gilt. Die Endergebnisse des Gesamtprozesses sind im Anhang A.14 zu finden.

Im Zuge der Monte-Carlo-Simulation wird jeder einzelne Punkt um einen Verschiebungsvektor geringfügig variiert und anschließend anhand der virtuellen Energie über die Annahme oder Ablehnung der Änderung entschieden. Im Vorfeld wird der Punkt jedoch auf Gültigkeit überprüft. Dies bedeutet, dass er in der zu druckenden Geometrie, aber auch in der ihm zugehörigen Zelle liegen muss. Um Randeffekte an den Zellrändern zu verhindern, ist es jedoch zweckmäßig, den zulässigen Bereich für die Punktplatzierung über die Zellgrenzen hinaus zu expandieren. Hierzu wurde ein Toleranzband von einem Punktradius um die jeweiligen Zellen gelegt. Abbildung 10.12 zeigt an der rechten Berandung einen Punkt, der diese Toleranz nahezu ausschöpft. Durch dieses Vorgehen wird sichergestellt, dass in jeder Zelle lokal die vorgegebene Punktdichte eingehalten werden kann und die Punkte trotzdem die Zelle wechseln können. Eine Ausdehnung über das Toleranzband hinaus wird nicht als zweckmäßig erachtet, da einer der Punkte der Nachbarzelle den entstehenden Raum auffüllen müsste. Aufgrund der prinzipiellen Ununterscheidbarkeit der Punkte könnte man folglich beide Punkte ohne Änderung des Ergebnisses austauschen, wodurch der Zustand mit Toleranzband im Bereich eines Radius wiederhergestellt ist. Ausgehend von der Datenorganisation in Zellen erfolgt auch die Iteration, d. h. es werden bei der Initialisierung erst die Zellen erstellt, diese dann mit initialisierten Punkten befüllt und benachbarte Zellen verknüpft. Während der eigentlichen Optimierung erfolgt die Berechnung auch zellenweise. Demnach werden zuerst alle Punkte einer Zelle iteriert, bevor der Wechsel auf die nächste Zelle erfolgt. Tatsächlich handelt es sich bei Abbildung 10.11 bereits um dieses Vorgehen, das anhand der 1. Iteration in Abbildung 10.11 b) zu erkennen ist. So werden den Punkten nur kleine Änderungen ermöglicht, die Beschränkung auf die Zelle bleibt bestehen.

Im Zuge der Iteration werden fortlaufend die Energien berechnet, die für eine Modelltemperatur von $T_M = 0$ eines METROPOLIS-Algorithmus streng monoton fallend sein sollten. Dies ist

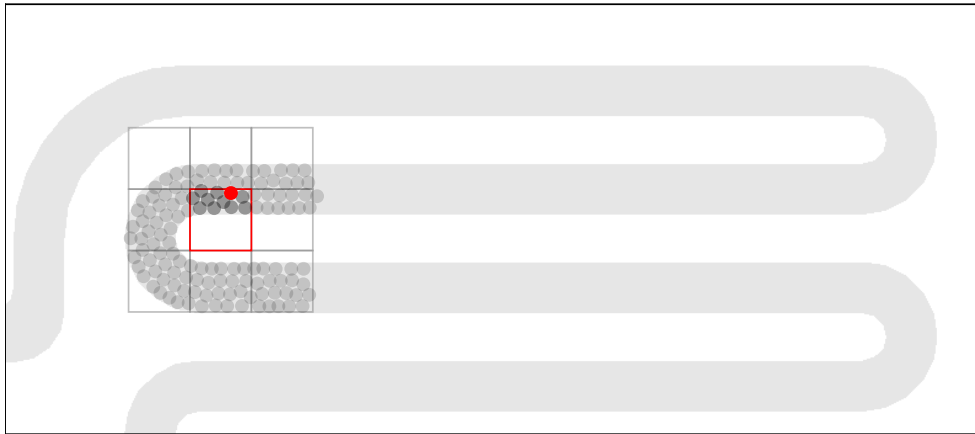


Abbildung 10.12.: Skizze zur Partitionierung des numerischen Verfahrens zur Druckpunktgeneration unter Nutzung von Punktumgebungen (H_{4L})

anhand von Abbildung 10.13 zu erkennen. Hierin sind die ersten 123 Iterationen entfernt, da es sich um Energien handelt, die von Startwerten beeinflusst sind, da die gewählte Realisierung der Modellierung einem unverschobenen Punkt pauschal die Mindestenergie 10^3 zuweist. Die hier zu erkennenden 10^4 Iterationen entsprechen dem Fortführen der Simulation von Abbildung 10.11 hin zu dem in Abbildung 10.14 gezeigten Zustand. Durch einfache Betrachtung lässt sich weiteres Optimierungspotential erkennen, was sich auch im Energieverlauf von Abbildung 10.13 widerspiegelt. Die Energie ist hier noch nicht gegen einen Endwert konvergiert, die Rate der Konvergenz nimmt angesichts des Verlaufs und der halblogarithmischen Darstellung jedoch stark ab. Zu dem noch nicht idealen Ergebnis passt auch eine Bewertung der simulierten Schichthomogenität in Abbildung 10.13 b), die anhand der simulierten Ausgaben als transparente Kreisflächen bestimmt wird. So wird für jeden der zugrundeliegenden Rasterpunkte des gültigen Bildbereichs der Graustufenwert der Ausgabe ohne Darstellung von Hintergrund oder Gitter gebildet, wobei die Druckpunkte als geglättete Rastergrafik vorliegen, wodurch die zu erwartenden Übergänge geglättet werden. Angesichts der Darstellung als kumulierte Wahrscheinlichkeitsdichte wäre der ideale Verlauf einer perfekten Schicht der unmittelbare Wechsel der kumulierten Wahrscheinlichkeitsdichte von 0 auf 1 beim Grauwert der Schicht, der für dieses Beispiel bei 191 liegt. Diese Kante ist auch am Iterationsverlauf zu erkennen, so nähert sich das Ergebnis der Iteration dem beschriebenen Verlauf immer weiter an. Aufgrund der Verwendung von Kreisen zum Füllen einer Fläche und der Farbinterpolation des Kreisrandes ist ein perfekter Verlauf ausgeschlossen.

Um die virtuelle Energie dieses Systems weiter herabzusenken und damit die Punkteverteilung weiter zu homogenisieren, besteht die Möglichkeit, die Iterationszahl weiter signifikant zu erhöhen. Beispielsweise kann die Iterationszahl in den Bereich von 10^6 Iterationen angehoben werden, samt der daraus resultierenden Rechenzeit, es gibt jedoch eine Alternative schnellerer Konvergenz. Ausgehend von den Überlegungen zum analogen Fall der Verteilung von Ladungsträgern in einem solchen Volumen kann anstelle einer Energiebewertung auch die unmittelbare Translation berechnet werden. Abbildung 10.15 verdeutlicht hierbei das Grundprinzip dieser Translations-Simulation. So kann punktweise die vektorielle Krafteinwirkung auf einen Punkt einer Abstoßung durch die Punkte in der Umgebung berechnet werden. Dies wird durch eine einfache Vektoraddition der Verbindungsvektoren zwischen den Punkten bewerkstelligt, die im Anschluss normiert wird, um die Verschiebungen gering zu halten und Oszillationen zu vermindern, wenn die neue Gesamtenergie nicht berücksichtigt wird. Wird dieses Vorgehen auf einen Startzustand nach 100 Iterationen der Monte-Carlo-Simulation angewandt, sodass die Druckpunkte bereits in einer Verteilung vor-

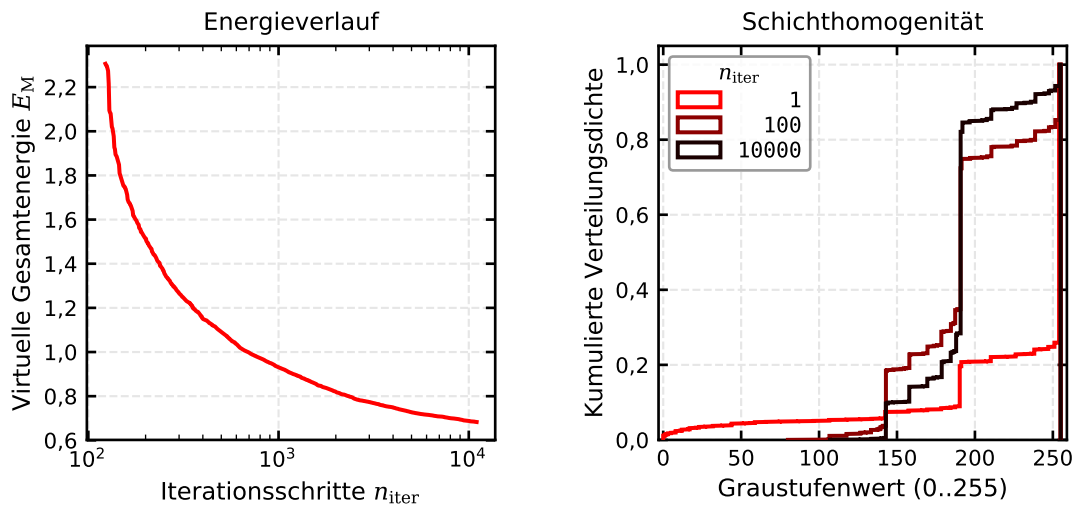


Abbildung 10.13.: Energie und Schichthomogenität des Verfahrens zur Druckpunktgeneration mittels Monte-Carlo-Simulation (H_{4L}) im Zeitverlauf

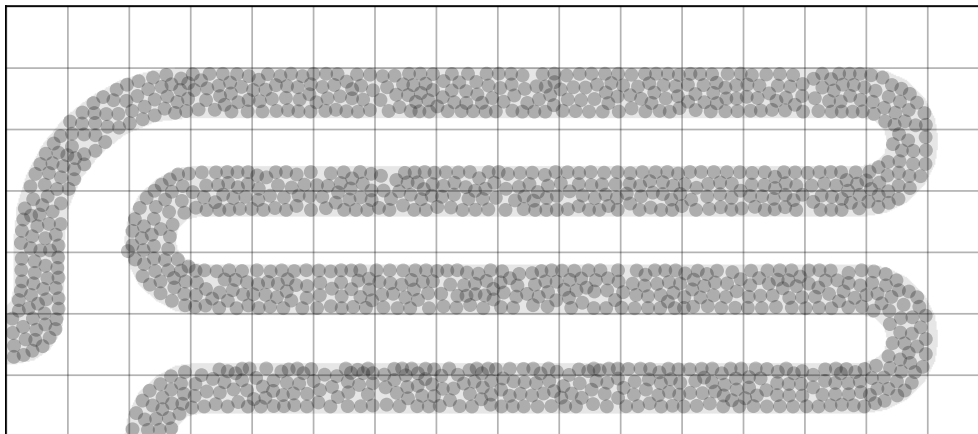


Abbildung 10.14.: Ergebnis des numerischen Verfahrens zur Druckpunktgeneration mittels Monte-Carlo-Simulation nach 10^4 Iterationen (H_{4L})

liegen, erhält man nach 100 Iterationen das in Abbildung 10.16 dargestellte Ergebnis. Bereits mit bloßem Auge erkennt man eine deutlich höhere Homogenität der Verteilung als 10^4 Iterationen im reinen Monte-Carlo-Verfahren. Wird dieses Punktmuster gedruckt, so ist von einer homogenen Schicht auf dem Substrat auszugehen. Ebenso wie bei der Monte-Carlo-Simulation ergibt sich in Abbildung 10.17 zunächst ein Abfall der Energie, der innerhalb von 10^4 Iterationen zudem eine Konvergenz aufweist. Darüber hinaus ist der Energieverlauf nicht monoton. Ähnlich wie bei einem METROPOLIS-Algorithmus mit einer Modelltemperatur von $T_M \neq 0$ ist ein Energierauschen zu erkennen, das sich jedoch auf einen Bereich nahe der Abszisse beschränkt. In dieser Darstellung ist zudem die Skalierung der x -Achse zu beachten, die Konvergenz ist praktisch bereits nach 100 Iterationsschritten hergestellt. Auch bei der Analyse der Homogenität in Abbildung 10.17 b) lässt sich die rasche Konvergenz erkennen. Zudem ist der Zustand schon nach 10 Iterationen kaum noch vom hier gezeigten Endzustand bei 10^4 Iterationen zu unterscheiden.

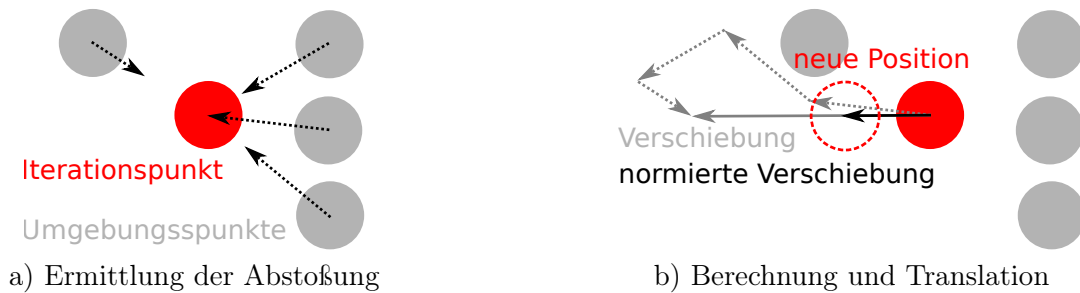


Abbildung 10.15.: Grundprinzip des numerischen Verfahrens zur Druckpunktgeneration mittels Translations-Simulation (H_{4L})

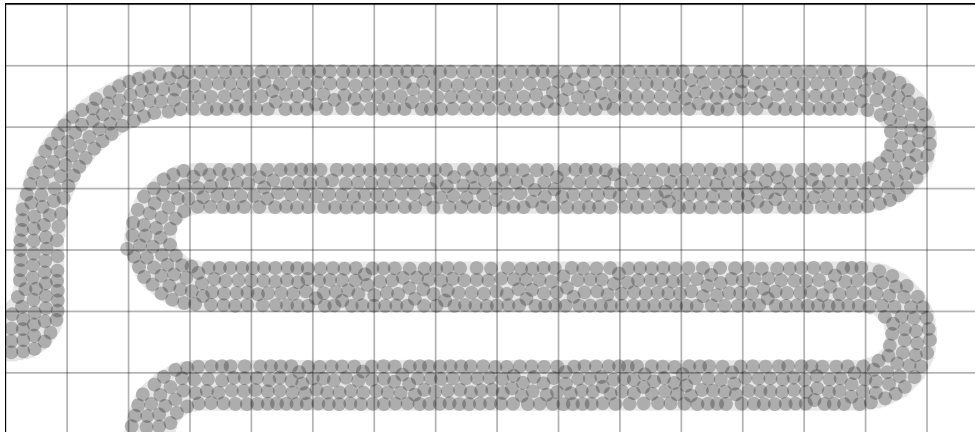


Abbildung 10.16.: Ergebnis des numerischen Verfahrens zur Druckpunktgeneration mittels Translations-Simulation nach 100 Iterationen (H_{4L})

10.4.3. Erstellung von Punktmustern für den Mehrschichtdruck

Ausgehend vom Ansatz der verteilten Druckpunktplatzierung bei maximaler Auflösung und den damit verbundenen Simulationen, können auch Verbesserungen beim Mehrschichtdruck erzielt werden. In Analogie zu einem Kristallgitter der dichtesten Kugelpackung kann es sich als vorteilhaft erweisen, ein Mehrschichtsystem mit gegeneinander verschobenen Schichten aufzubauen, sodass die Lücken der jeweils darunterliegenden Schichten durch die oben aufgetragenen Schichten aufgefüllt werden. Dies kann dem Ausgleich von Inhomogenitäten, die sich durch die Tintenausbreitung und die generelle Druckpunktplatzierung ergeben. Im Falle eines einfachen hexagonalen Gitters wie in Abbildung 10.9 b) kann die Analogie zur Kristallstruktur unmittelbar durch eine Gitterverschiebung mittels Translationsvektor genutzt werden. Auch die gewählte Simulation lässt sich für dieses Grundkonzept erweitern, sowohl der Ansatz über die Monte-Carlo-Simulation, als auch die translationsbasierte Berechnung. So kann nach Abschluss der Berechnung einer Schicht diese in einen Untergrund verschoben werden, sodass sich zusätzlich zur Beeinflussung der Punkte untereinander eine Untergrundstreuung ergibt. Hierbei ändert sich an der Berechnung grundlegend nichts, die Untergrundschicht bleibt ortsfest und die dort gespeicherten Punkte tragen regulär zur Energieberechnung bei. Um den Untergrundeinfluss etwas abzumildern, ist es zudem möglich, die Energie, beziehungsweise die Kraft, mit einem Skalierungsfaktor von beispielsweise 0,2 zu multiplizieren. Dieses Vorgehen der Berechnung neuer Schichten mit Untergrundpunkten lässt die Erweiterung auf beliebig viele Schichten zu.

Ein solches Vorgehen ist in Abbildung 10.18 dargestellt. Es ist zu erkennen, wie sich die auf die Basisschichten aufgetragenen Schichten anpassen, sodass die Freiräume aufgefüllt werden.

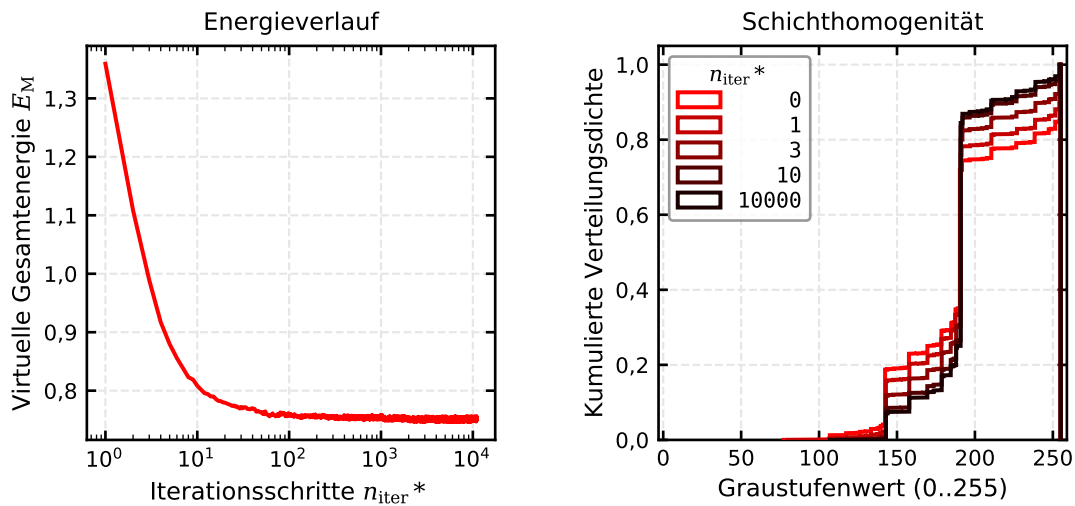


Abbildung 10.17.: Energie und Schichthomogenität des Verfahrens zur Druckpunktgeneration mittels Translations-Simulation (H_{4L}) im Zeitverlauf

Abbildung 10.18c) zeigt insbesondere die Limitierung durch die geringe Dimensionierung der zu druckenden Heizungsgeometrie in einer Breite von ca. vier Druckpunkten, so erkennt man die Ausbildung von vier Bahnen entlang der gekrümmten Leiterbahnachse. Kehrt man auf den größeren ursprünglich gezeigten Ausschnitt der Sensorheizung aus Abbildung 10.16 zurück, so lässt sich beim Mehrschichtsystem die Homogenität der Druckpunktplatzierung der Schicht wieder quantitativ bewerten (vgl. Abbildung 10.19). Mit fortschreitender Schichtanzahl erkennt man eine Verschiebung des Graustufenprofils zu niedrigeren Werten (dunkler). Außerdem entfernt sich die Verteilung zunehmend von einer Kantenform hin zu einer annähernd kontinuierlichen Verteilung. Hierbei fällt auf, dass die weißen Bereiche bei einem Graustufenwert von 255 nahezu verschwinden und die resultierenden Schichten folglich die tatsächliche Kontur der CAD-Vorlage durch ihre Überlagerungen besser approximieren.

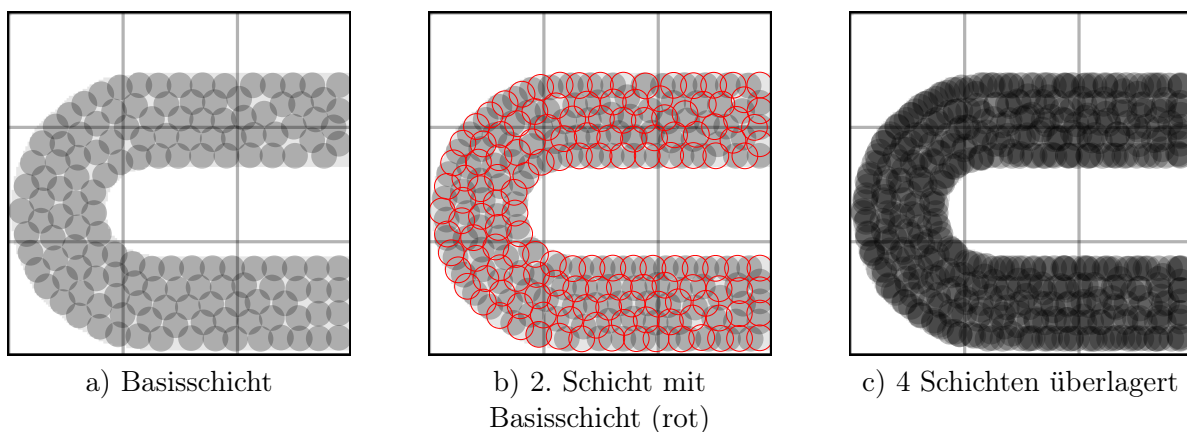


Abbildung 10.18.: Druckpunktgeneration für den Mehrschichtdruck (H_{4L} – Ausschnitt)

Bei allen Betrachtungen sei angemerkt, dass es sich um eine starke Vereinfachung handelt, da lediglich die Mittelpunktabstände der Druckpunkte berücksichtigt sind. Tatsächliche Materialverteilungen auf dem Substrat, Strömungen im Tintenfluid auf der Substratoberfläche sowie die Verbindung von Druckpunkten sind nicht modelliert. Jedoch ist von einem maßgeblichen Einfluss der Platzierung der Druckpunkte auszugehen. Zur Klärung der Eignung des neuentwickelten Verfahrens zur Druckpunktplatzierung wurden daher mehrere Proben mithilfe des *Material Printer*

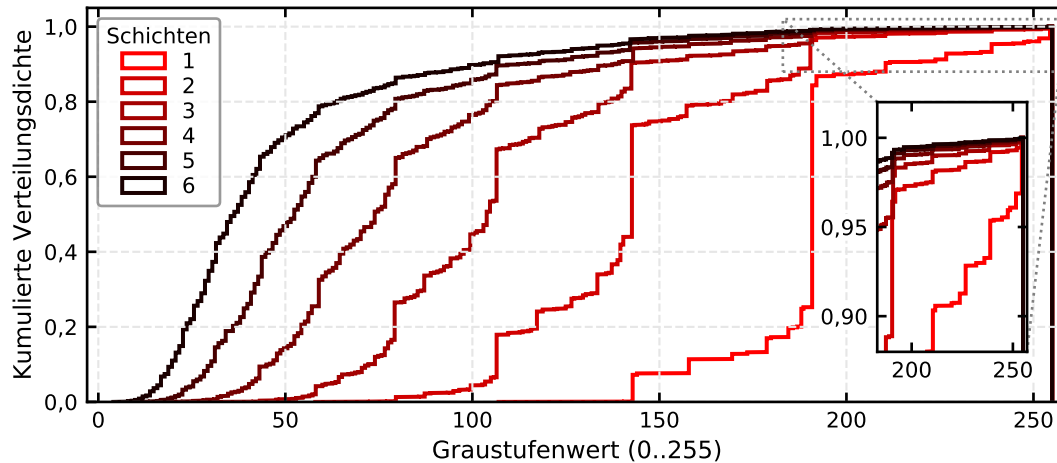
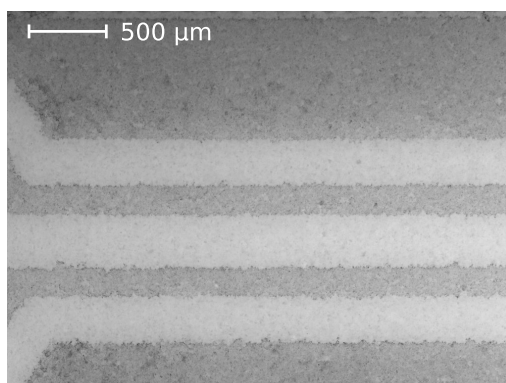


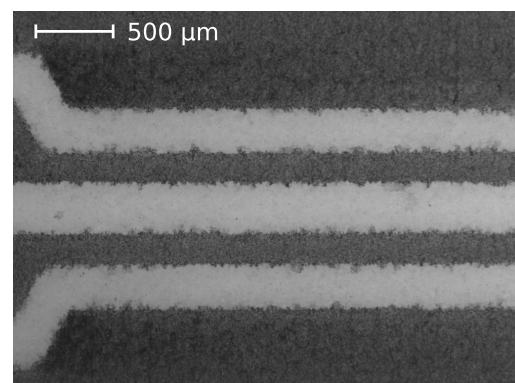
Abbildung 10.19.: Schichthomogenität des Mehrschichtverfahrens der verteilten Druckpunktplatzierung (H_{4L})

2831 von *Fujifilm Dimatix Inc* angefertigt. Für dieses Modell ist die maximale Druckauflösung mit 5080 dpi spezifiziert, die auch die Grundlage der hier dargestellten Abbildungen ist. Die quantitative Auflösung ist für die prinzipielle Funktion des beschriebenen Algorithmus irrelevant.

Exemplarische Mikroskopbilder sind für einen Heizungsbereich, der sowohl eine Leiterbahn mit geringem Durchmesser als auch eine Fläche beinhaltet, in Abbildung 10.20 dargestellt. Es fällt auf, dass sowohl die Konturentreue als auch die Homogenität der gedruckten Schicht im Vergleich zum klassischen Druckprozess der Abbildungen 10.2, 10.3 und 10.4 deutlich verbessert sind. Die sichtbaren Abweichungen in der Konturenwiedergabe resultieren aus der Porosität des Substrats, so zieht die Tinte entlang dieser in das Substrat ein. Dies lässt sich durch die Wahl eines Substrats mit geringerer Oberflächenrauigkeit vermindern. Zudem fällt auf, dass sich keine Streifen durch die Druckbahnen bilden. Die ausbleibende Streifenbildung ist darauf zurückzuführen, dass nicht in geschlossenen Druckbahnen gedruckt wird. So ist die Breite jeder Druckbahn deutlich verringert und der Düsenausstoß findet in variabler Reihenfolge statt. Zudem ist ausgeschlossen, dass zwei benachbarte Druckdüsen synchron aktiv sind und sich so gegenseitig beeinflussen. Außerdem stößt keine Düse zweifach in direkter Folge der Druckfrequenz Tinte aus.



a) Einzelschicht



b) Überlagerung von 6 Schichten mit individuellen Druckvorlagen

Abbildung 10.20.: Mikroskopie (DL) von Inkjet-Druckergebnissen (IJ_4) der Heizung (H_{4L}) im Druckverfahren der verteilten Druckpunktplatzierung

Wird eine Sensorheizerwendel in Vierleiterkonfiguration in dem neuentwickelten Druckverfahren hergestellt, so erzielt man die bereits in den Durchlichtaufnahmen des Mikroskops (vgl. Abbildung 10.20) erkennbare erhöhte Homogenität. Exemplarisch ist eine Probe mit 15 Schichten in Abbildung 10.21 bei fünf wechselnd überlagerten Druckmustern in einer Auflichtmikroskopie dargestellt. Es handelt sich um eine mittels PEEK-Adapter kontaktierte und kurzzeitig getestete Probe der Heizung, daher sind die Kontaktpuren zu erkennen. Darüber hinaus offenbaren sich keine weiteren signifikanten Störungen und das Druckbild ist auch nach dem Sintern mittels augenscheinlicher Begutachtung als den Anforderungen entsprechend zu klassifizieren.

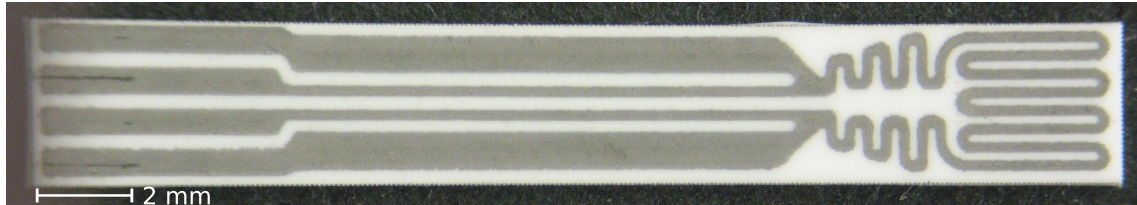


Abbildung 10.21.: Gesintertes Druckergebnis (IJ_4) nach 15 Schichten im Druckverfahren der verteilten Druckpunktplatzierung bestehend aus fünf Druckvorlagen (H_{4L})

Der Aufbau eines Gesamtsensors im Inkjetverfahren ist ein zeitintensiver Prozess. Durch eine Fehlausrichtung der letzten Druckschicht der Elektroden einer eigenen Funktionsdemonstrationscharge wurde die Arbeit eines Monats zerstört. Abbildung 10.22 zeigt daher den Funktionsnachweis eines im neuentwickelten Verfahren hergestellten Sensorelements, das zusammen mit dem gezeigten Messergebnis von GRÖGER bereitgestellt wurde. Fehlausrichtungen bleiben ein Risiko des Inkjetdrucks und waren insbesondere eine wiederkehrende Problematik der betreuten studentischen Arbeiten, wenn Mehrschichtsysteme zu drucken waren. Folglich sind weitere Maßnahmen gegen ein Verschieben des Substrats und somit zur besseren Probenfixierung zu treffen, aber auch bauliche Maßnahmen für eine verbesserte Druckkopffixierung könnten in Betracht gezogen werden. Alternativ kann der Ansatz verfolgt werden, die Ausrichtungsproblematik abzumildern, indem neue Inkjet-Tinten für die Funktionsschichten bei einem erhöhten Feststoffanteil entwickelt werden, um so die Anzahl der notwendigen Schichten zu reduzieren.

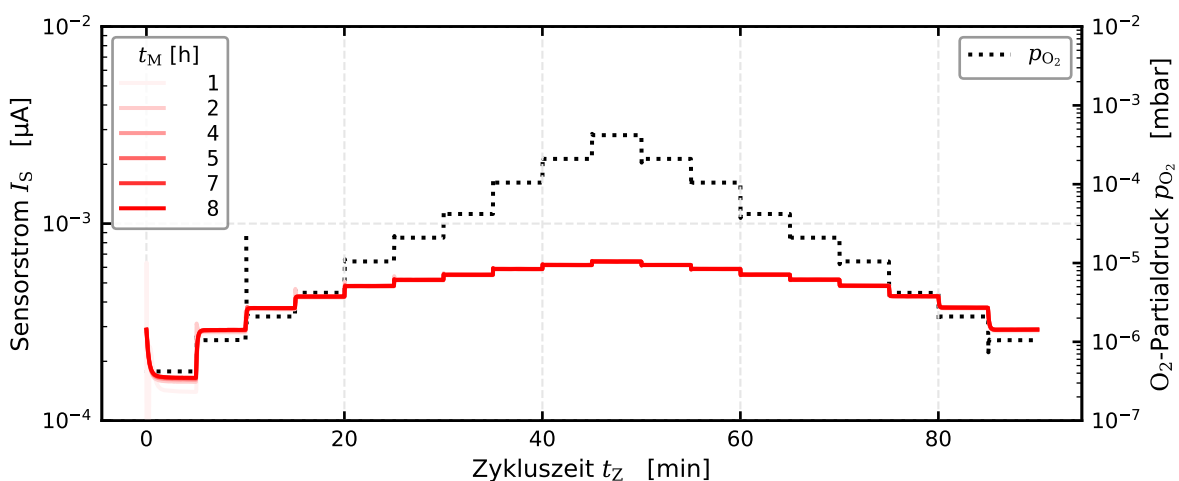


Abbildung 10.22.: Demonstrationsmessung eines Sensorelements von GRÖGER im Druckverfahren der verteilten Druckpunktplatzierung ($IJ_4 1$)

11. Zusammenfassung und Ausblick

11.1. Zusammenfassung

Sauerstoff ist in seiner molekularen Form O_2 sowohl ein wichtiger Bestandteil der Atmosphäre als auch ein häufig eingesetztes Prozessgas bei industriellen Prozessen. Eine möglichst genaue und rasche Bestimmbarkeit des O_2 -Partialdrucks ist von besonderer Bedeutung, um so beispielsweise schnelle Vakuum-Industrieprozesse auf einen Vorgabewert einregeln zu können. Hierzu gibt es nach Stand der Technik unter anderem die Möglichkeit, amperometrische O_2 -FES (Festkörperelektrolyt-Sensoren) einzusetzen. Jedoch zeigt diese Arbeit, dass die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse im Verlauf von Langzeittests eingeschränkt ist und die im Kontext dieser Arbeit untersuchten Sensorelemente des Typs *VacuSen* einer starken Signaldrift unterliegen. Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit umfasste daher eine Stabilisierung der Sensorelemente, weshalb zum Nachweis der Reproduzierbarkeit ein zuverlässiger automatisierter Messaufbau erforderlich war, der eine systematische Langzeitmessung ermöglicht.

Ausgehend von der grundlegenden Problemstellung einer Sensordrift wurden verschiedene Variationen der *VacuSen* charakterisiert. Basierend auf ersten Vorversuchen wurde die Hypothese einer morphologischen Änderung der Elektroden aufgestellt, die durch thermische Degradation hervorgerufen wird und die die beobachtete Sensordrift maßgeblich beeinflusst. Außerdem zeigt sich die hohe Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals, wobei die Temperaturbestimmung mit einer Zweileiterheizung nicht ideal ist. Zudem ist die Morphologie der Sensorelemente aufgrund des eingesetzten Siebdruckverfahrens nicht wohldefiniert, sondern unterliegt fertigungsbedingten Schwankungen. Auch zeigt sich in REM-Aufnahmen die im Sensorkonzept enthaltene Porosität der Elektroden, die jedoch hinsichtlich der thermischen Beständigkeit als Schwachstelle zu werten ist. Insbesondere die tatsächliche Kontaktfläche zwischen Elektroden und Elektrolyt ist gering und die Kontur der Kontaktfläche, die als Dreiphasengrenze bezeichnet wird, lässt sich nicht eindeutig bestimmen. Ausgehend von einem Konsens der Literatur ist die Dreiphasengrenze jedoch für die Signalbildung maßgeblich, was jegliche theoretische Detailinterpretation von Ergebnissen elektrochemischer Untersuchungen erschwert. Daher bot sich eine Überarbeitung des Sensordesigns mit dem Ziel der Vereinfachung und Präzisierung der Strukturen an.

Das grundlegende Design bestehend aus einer Vielzahl an Schichten und fest angeschweißten Kontaktdrähten erzeugt einen hohen Fertigungsaufwand und wurde daher zusammen mit einer verbesserten Geometrie von Sensorelektroden und der Heizung angepasst. Beide Funktionsschichten können somit in nur einer Druckschicht hergestellt werden und die Heizung ermöglicht eine Vierkontaktmessung des Widerstands an der Sensorspitze. Durch diese Änderung kann die Temperatur des sensitiven Bereichs mit dem Elektrolyten und den Elektroden präziser definiert werden, sodass diese präziser gemessen und eingestellt werden kann. Grundlage der Sensorvereinfachung ist ein Wechsel des Kontaktierungskonzepts. So wurde ein Klemmadapter aus PEEK entworfen, der eine variable Kontaktanzahl zwischen sechs und acht Kontakten ermöglicht. Mit diesem Adapter war es möglich, Sensorvarianten auch in alternativen Fertigungsverfahren wie einem lithographiegestützten PVD-Prozess oder einem Inkjetdruck zu erproben. Hierbei zielt die zusammen mit dem

Fraunhofer ISE durchgeführte Entwicklung von PVD-Sensoren auf die Schaffung von reproduzierbaren, wohldefinierten Funktionsschichten ab, um den Einfluss von morphologischen Variationen charakterisierbar zu machen.

Um die thermische Degeneration der Sensorelemente zu vermindern, wurden neue Sensorelemente mit keramischen Schichten als abdeckende Schutzschicht für die Elektroden hergestellt und untersucht. Ausgangsbasis hierfür waren erste reproduzierbare Messungen mit ausgewählten älteren Sensorelementen und Deckschichten. Die Neufertigung von Siebdrucksensoren mit Deckschicht erweist sich grundlegend als signalstabil, wenngleich die Ansprechzeiten aufgrund der zusätzlichen Diffusionsbarriere erhöht sind und im Bereich mehrerer Sekunden liegen. Von besonderer Relevanz sind in diesem Kontext die Messungen von PVD-Sensorelementen, die eine dünnere, planare Elektrodenstruktur ohne intrastrukturelle Poren besitzen. So konnte anhand dieser Elemente die Elektrodendegradation optisch eindeutig identifiziert werden, die bei Vergleichselementen durch eine zusätzliche keramische Schicht verhindert werden konnte. Auch die vergleichende Fertigung neuerer Siebdruckelemente mit und ohne Deckschicht zeigt auf, dass die Sensordrift bei Sensorelementen ohne Deckschicht auftritt und durch die Anwesenheit einer Deckschicht erheblich vermindert werden kann. Somit sind diese Ergebnisse konsistent und stützen die Hypothese einer thermischen Degradation als Hauptursache der Sensordrift. Außerdem konnte der erfolgreiche Betrieb dieser modifizierten Sensorelemente über mehr als 1000 h in fortlaufenden, automatisierten Druckstufenfahrten nachgewiesen werden.

Um signalstabile Sensoren jedoch als solche zu erkennen und in reproduzierbarer Art über längere Zeit zu vermessen, wurde eine neue Messsoftware in LabView entworfen und umgesetzt, die die wesentlichen Laborgeräte einbindet und automatisiert. Für die Untersuchung definierbarer O₂-Partialdruckbereiche wurde zudem ein neuartiger Weitbereichsdruckregler entwickelt, der t_{99} -Zeiten im Bereich von 2 s ermöglicht. Dieser basiert auf der Verwendung von ventilgesteuerten Massflowcontrollern, wobei die Ansteuerung aufgrund der relativ trägen Druckmessung mittels eines PCs erfolgt. Um eine automatisierbare Betriebsparametervariation untersuchen zu können und zusätzlich den Betrieb von Sensoren aus anderen Fertigungsverfahren zu ermöglichen, wurde zudem eine neue Laborelektronik entwickelt. Diese basiert auf der Nutzung eines FPGA-Chips, um so flexibel und anwendungsspezifisch eine hohe parallele Rechenleistung in Echtzeit bereitzustellen. Hierdurch kann die resultierende Laborelektronik durch einfache Softwareänderungen auf neue Einsatzszenarien angepasst werden. Für die Charakterisierung von Sensorelementen ergibt sich durch die gewählte Softwaremodellierung ein hohes Maß an Flexibilität und Konfigurierbarkeit. Außerdem konnte die neue Laborelektronik hinsichtlich der Funktionalität verifiziert werden, so liegen alle gemessenen Relativfehler deutlich unter 1 %. Hinsichtlich der Datenübertragung werden die verwendeten Hardwarekomponenten voll ausgenutzt und es wird eine Intervallzeit bis hinab zu 100 μ s möglich, die zudem mit FPGA-basierten Echtzeit-Zeitstempeln versehen ist. Durch die Entwicklung einer adaptiven Datenrate, die für Parameteränderungen gezielt erhöhte Datenraten ermöglicht, können sowohl transiente als auch stationäre Charakteristika in einer zentralen Messdatei erfasst werden, die ansonsten unnötig groß und damit langsam und schwer zu analysieren wäre. Die durch diese Elektronik ermöglichten elektrochemischen Messungen sowie die Messungen mit einem Impedanzspektrometer zeigen eine ideale Sensorparametrierung bei niedrigen Anodenspannungen und deuten wie die anderen Ergebnisse auf eine thermisch induzierte Degradation von Sensorelementen ohne Deckschicht hin.

Des Weiteren wurde ein Inkjetverfahren zur Sensorherstellung basierend auf den Erfahrungen der Arbeitsgruppe weiterentwickelt und im Zuge von Prototypentests mithilfe der Laborelektronik erfolgreich realisiert. Über die verfahrenstechnische Optimierung des Inkjet-Druckprozesses hinaus wurde ein Verfahren zur Druckmustererstellung für eine höhere Druckpräzision und verbesserte

Schichthomogenität entwickelt. Das neue Verfahren basiert auf einer zweidimensionalen Partikelsimulation, die einerseits über ein Monte-Carlo-Verfahren, andererseits auch durch eine direkte Partikeltranslation berechnet wird. In einer prinzipiellen Analogie zu einer elektrostatischen Abstoßung von gleichnamig geladenen Teilchen wird eine homogene Verteilung der Druckpunkte erzeugt, wobei die Konturen ausgefüllt werden. Dieses Vorgehen zeigt sowohl in einer vereinfachten Simulation als auch bei der Umsetzung im realen Druckbild eine gegenüber dem regulären Druck verbesserte Kantenschärfe und erhöhte Homogenität. Auch in Bezug auf die Laufzeit wurde dieses Verfahren verfeinert, indem eine Partitionierung der Gesamtstruktur erfolgt und die Kurzreichweitigkeit der Partikelwechselwirkung ausgenutzt wird.

11.2. Ausblick

Basierend auf den in dieser Arbeit weiterentwickelten Sensorelementen ist es möglich, diese für regelungstechnische Aufgabenstellungen in Industrieprozessen einzusetzen, aber auch für Charakterisierungen der Erdatmosphäre, beispielsweise bei Beobachtungsballons, zu verwenden. Die gewählte Lösung einer vollflächigen Schutzschicht gegen thermische Degradation führt jedoch zu einer Verschlechterung der Ansprechzeit. Eine Lösungsmöglichkeit hierfür wäre die Strukturierung der Schutzschicht derart, dass die Dreiphasengrenze frei bleibt oder eine in diesem Bereich dünnere Schutzschicht aufgebracht wird. Aber auch andere Maßnahmen der thermischen Stabilisierung können ergriffen werden, so können beispielsweise geeignete Elektroden-Legierungen auf ihre Degradationsbeständigkeit hin untersucht werden, um das Elektrodenmaterial zu ersetzen.

Ausgehend von der in dieser Arbeit begonnenen Herstellung und Charakterisierung von PVD-Sensorelementen ergibt sich zum Einen das Potential, die Ansprechzeiten durch die verfahrenstechnisch mögliche Miniaturisierung zu vermindern, indem die Diffusionswege sowohl auf der Elektrodenoberfläche als auch im Elektrolyten durch feinere Strukturbreiten verringert werden. Zum Anderen erlaubt die erfolgreiche Verwendung dünner Schichten die Untersuchung dünnerer Schutzschichten, welche die Andiffusion des Sauerstoffs an die Kathode geringfügiger einschränken. Darüber hinaus kann die Leistungsaufnahme des Sensorsystems durch eine Miniaturisierung deutlich gesenkt werden, um weitere Anwendungsfelder, beispielsweise eine mobile medizintechnische Anwendung, zu schaffen. Außerdem eröffnet eine Sensorfertigung mittels photolithographisch strukturierter Sensorgeometrien die Möglichkeit, Grundlagenforschung an dem elektrochemischen Modellsystem Pt|YSZ zu betreiben. Die Wohldefiniertheit der Strukturen kann somit für elektrochemische Untersuchungen nutzbar gemacht werden. Insbesondere die Elektrodennutzung in einer Ebene kann von Vorteil sein, da somit ein Unterströmen der Anode durch Sauerstoff vermieden wird. Hierdurch kann das Risiko von Blasenbildungen und Abplatzungen gemindert werden, die für viele Untersuchungen der Literatur aufgrund des typischen Designs mit einem Elektrolyten zwischen gegenüberliegenden Elektroden problematisch sind.

Der Inkjet-Druck mit der Druckmustergeneration über die verteilten Druckpunkte ermöglicht ein weites Anwendungsspektrum über das hier gelöste Problem hinaus. So kann das prinzipielle Vorgehen auf sämtliche Druckvorgänge definierter Punktdichten ausgeweitet werden. Neben den gezeigten Anwendungen bei strukturierten Geometrien sind auch Vorteile bei komplett ausgefüllten, homogenen Druckbereichen insbesondere durch den Überlagerungsansatz des Mehrschichtsystems zu erwarten. Hinsichtlich der Optimierung der Konvergenz bleibt ein Verbesserungspotential bestehen, so können zusätzliche Optimierungen aus verschiedenen Ansätzen des Forschungsfeldes der Partikelsimulation hinzugefügt werden. Auch lässt sich das Problem grundsätzlich parallelisieren, was im Zuge der Entwicklung erprobt wurde, für die gegebene Punktzahl aufgrund der

verwendeten Python-Plattform jedoch keine Vorteile aufgrund des erhöhten Overheads bot. Mit einem kontrollierten Inkjetdruckprozess, der in der Lage ist, Konturen bestmöglich abzubilden bei gleichzeitiger Schichthomogenität wird es auch möglich sein, neue Sensorkonzepte hinsichtlich Material und Geometrie im Zuge eines Rapid-Prototypings rasch zu erproben. Die neuentwickelte Druckmustergeneration vereinfacht den Einsatz neuer Materialtinten, da die zu druckende Punktdichte flexibler in Abhängigkeit der physikalischen Tintenkennwerte definiert werden kann, um die Flüssigkeitsmenge auf dem Substrat geeignet und feiner abgestuft zu steuern.

Die neugeschaffene flexible Laborelektronik ermöglicht die rasche Charakterisierung zukünftiger Sensorprototypen. So wird diese bereits über den Einsatz zur Vermessung amperometrischer O₂-FES hinaus zur Untersuchung von potentiometrischen Sensoren für brennbare Gase sowie Prototypen von Brennstoffzellen in Single-Chamber-Konfiguration eingesetzt. Die Konzeption, die Regelung komplett digital umzusetzen und damit auf veränderliche Anforderungen anpassbar zu sein, sichert die Zukunftsfähigkeit dieses Messsystems. Das Grundkonzept findet darüber hinaus inzwischen auch für die anwendungsspezifischen Einweg-Flugelektroniken des Instituts für Raumfahrtssysteme Anwendung. Auch die Verwendung eines FPGA-Chips im Zusammenhang mit einem LabView-basierten Messaufbau ermöglicht in Zukunft problemspezifische Anpassungen. So ist beispielsweise der Betrieb als Mehrkanal-Impedanzspektrometer im niedrigen Frequenzbereich für die gegebene Sensor-Messanordnung denkbar. Zudem ist eine automatische Sensorkalibrierung möglich, die angewandt auf die weiterentwickelten Sensorelemente begleitende Kontrollmessungen im Wechsel mit Feldeinsätzen ermöglicht, um so die Sensorcharakteristika im Praxiseinsatz untersuchen zu können.

Literaturverzeichnis

- [1] WIEGLEB, G.: *Gasesstechnik in Theorie und Praxis: Messgeräte, Sensoren, Anwendungen*. 1. Aufl. 2016. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2016
- [2] VAN BASSHUYSEN, R. (Hrsg.) ; SCHÄFER, F. (Hrsg.): *Handbuch Verbrennungsmotor: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven*. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2017 (ATZ / MTZ-Fachbuch)
- [3] REIF, K.: *Sensoren im Kraftfahrzeug*. 3. Aufl. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2016 (Bosch Fachinformation Automobil)
- [4] REIF, K.: *Bosch Autoelektrik und Autoelektronik: Bordnetze, Sensoren und elektronische Systeme*. 6. Aufl. Wiesbaden : Vieweg+Teubner Verlag, 2011 (Bosch Fachinformation Automobil)
- [5] JOOS, F.: *Technische Verbrennung: Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 2006
- [6] IVERS-TIFFÉE, E. ; HÄRDTL, K. H. ; MENESKLOU, W. ; RIEGEL, J.: Principles of solid state oxygen sensors for lean combustion gas control. In: *Electrochimica Acta* 47 (2001), Nr. 5, S. 807–814
- [7] CNOSSEN, I.: Climate Change in the Upper Atmosphere. In: LIU, G. (Hrsg.): *Greenhouse Gases - Emission, Measurement and Management*, InTech, 2012
- [8] ROEDEL, W. ; WAGNER, T.: *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*. 5. Aufl. Berlin, Heidelberg : Springer Spektrum, 2017
- [9] FARMER, G. T.: *Modern Climate Change Science: An Overview of Today's Climate Change Science*. Cham : Springer, 2015 (SpringerBriefs in Environmental Science)
- [10] BOUCHER, O.: *Atmospheric Aerosols: Properties and Climate Impacts*. Dordrecht Heidelberg NewYork London : Springer, 2015
- [11] RENDLER, N. ; HAMMER, F.: *Konzeption, Darstellung und Untersuchung eines extrem emissionsarmen Stückholz-Heizkessels: DBU-Förderkennzeichen: 27383-24/0: Abschlussbericht für ein Förderprojekt der "Deutsche Bundesstiftung Umwelt"*. 2012
- [12] HAMMER, F. ; STRUSCHKA, M. ; KOHLER, H.: *Vorstudie zur Untersuchung der Möglichkeiten zur Minimierung der Schadgas- und Feinstaubemissionen eines Stückholzkessels: interner Bericht*. 2010
- [13] BUTSCHBACH, P. ; HAMMER, F. ; KOHLER, H. ; POTRECK, A. ; TRAUTMANN, T.: Extensive reduction of toxic gas emissions of firewood-fueled low power fireplaces by improved in situ gas sensorics and catalytic treatment of exhaust gas. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 137 (2009), Nr. 1, S. 32–41
- [14] EBERHART, M. ; LÖHLE, S. ; STEINBECK, A. ; BINDER, T. ; FASOULAS, S.: Measurement of atomic oxygen in the middle atmosphere using solid electrolyte sensors and catalytic probes. In: *Atmospheric Measurement Techniques* 8 (2015), Nr. 9, S. 3701–3714
- [15] NASA: *VITMO ModelWeb Browser Results: MSISE-90 model listing*. https://ccmc.gsfc.nasa.gov/cgi-bin/modelweb/models/vitmo_model.cgi. Abruf: 19.11.2017
- [16] FASOULAS, S. ; LÖHLE, S. ; STEINBECK, A. ; EBERHART, M.: *Atomic Oxygen Sensor Systems Aiming In-Flight Measurements on a Sounding Rocket*. Hyère, France, 2011 (20th Symposium on European Rocket and Balloon Programmes and Related Research)
- [17] FASOULAS, S. ; SCHMIEL, T. ; BAUMANN, R. ; HÖRENZ, M. ; HAMMER, F. ; BOCKSTAHLER, K. ; WITT, J.: *New Miniaturized and Space Qualified Gas Sensors for Fast Response In Situ Measurements*. 2010 (40th International Conference on Environmental Systems)
- [18] FASOULAS, S. ; FÖRSTNER, R. ; STÖCKLE, T.: Flight test of solid oxide micro-sensors on a Russian reentry probe. In: *AIAA Space 2001 Conference and Exposition*, 28 August 2001 - 30 August 2001
- [19] SCHMIEL, T.: *Entwicklung, Weltraumqualifikation und erste Ergebnisse eines Sensorinstruments zur Messung von atomarem Sauerstoff im niedrigen Erdorbit*. Dresden, TU Dresden, Dissertation, 2008

- [20] FÖRSTNER, R.: *Entwicklung keramischer Festelektrolytsensoren zur Messung des Restsauerstoffgehalts im Weltraum*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Dissertation, 2003
- [21] HENDERSON, W.R. ; SCHIFF, H.I.: A simple sensor for the measurement of atomic oxygen height profiles in the upper atmosphere. In: *Planetary and Space Science* 18 (1970), Nr. 10, S. 1527–1534
- [22] ARITA, M. ; AIKAWA, T. ; SHICHI, Y. ; AKIYAMA, M.: Effects of atomic oxygen irradiation on spacecraft materials - Material degradation studies. In: *28th Aerospace Sciences Meeting*, 08 January 1990 - 11 January 1990
- [23] FASOULAS, S. (Hrsg.): *Measurement of oxygen partial pressure in low pressure and high enthalpy flows*. New Orleans, 1996 (19th Advanced Measurement and Ground Testing Technology Conference)
- [24] FASOULAS, S.: *Experimentelle und theoretische Charakterisierung einer hochenthalpen Stickstoffströmung zur Wiedereintrittssimulation*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Dissertation, 1995
- [25] SCHMIEL, T. ; FASOULAS, S.: *Gassensoren für die Messung von Sauerstoff-Fluß, Kontamination der Raumstation und die Verifikation von Gas-Oberflächenwechselwirkungsmodellen: FIPEX ; Schlussbericht ; Laufzeit: 01.11.2002 bis 31.05.2009*. Dresden, 2009
- [26] FASOULAS, S.: *FIPEX on ISS: Gassensoren für die Messung von Sauerstoff-Fluß, Kontamination der Raumstation und die Verifikation von Gas-Oberflächenwechselwirkungsmodellen ; Abschlußbericht März 2002 ; Berichtszeitraum: 31.08.2001 - 31.03.2002*. Stuttgart, 2002
- [27] FASOULAS, S. ; FÖRSTNER, R.: *FIPEX on ISS: FPX, SRP ; status report #6*. Stuttgart Hannover : IRS Technische Informationsbibliothek u. Universitätsbibliothek, 2002
- [28] FASOULAS, S. ; FÖRSTNER, R. ; STÖCKLE, T.: *Entwicklung von Sensoren zur Messung des Restsauerstoffs unter Hochvakuumbedingungen für den Einsatz im Weltraum: Deutscher Luft- und Raumfahrtkongress 2001*. 2001
- [29] MESSERSCHMID, E. ; FASOULAS, S. ; SAUER, M.: *Entwicklung eines Sensor-Patentprototyps zur simultanen Messung von Massenstrom und Sauerstoffpartialdruck: Abschlußbericht ; Förderkennzeichen: 50TT9736 ; Berichtszeitraum: 01.07.1997 - 31.12.1998*. Stuttgart,
- [30] ULLMANN, H.: *Keramische Gassensoren: Grundlagen - Aufbau - Anwendung*. Berlin : Akademie Verlag, 1993
- [31] SCHREMPP, C.: *Qualifikation von Festkörperelektrolytsonden zur Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks im Weltraum*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Dissertation, 2000
- [32] HAMMER, F.: *Entwicklung eines miniaturisierten Festkörperelektrolytsensors aus der Raumfahrt zur Optimierung von Verbrennungsprozessen*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Dissertation, 2001
- [33] VÖLKELE, M.: *Regelung des Verbrennungsluftmassenstroms bei Kleinf Feuerungsanlagen*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Dissertation, 2007
- [34] SYNERTRONIXX GMBH: *SSE-241 Dokumentation: Hardwaredokumentation der VacuTronic*. 2013
- [35] iSATT GMBH: *VacuSys - Vakuum Meßsensor*. <http://www.isatt-automation.de/produkte/o2-messsensor-vacusys/>. Abruf: 19.11.2017
- [36] LAMTEC GMBH & Co. KG: *Firma Escube wird übernommen vom Kooperationspartner LAMTEC*. <https://www.lamtec.de/unternehmen/escube-gmbh-co-kg.html>. Abruf: 19.11.2017
- [37] KASTELIK, R.: *Kalibrierung der O₂-Sensorsysteme bei Interpane: interner Bericht - iSATT GmbH*. Lauenförde, 2007
- [38] SAUER, M.: *Entwicklung von Festkörperelektrolytsensoren zur Charakterisierung von Gaspartialdrücken und Massenströmen*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Dissertation, 2001
- [39] FASOULAS, S.: *Solid State Electrolyte Sensors for the Determination of Oxygen, Carbon Dioxide, and Total Flow Rates Associated to Respiration in Human Subjects*. 2006 (Executive Summary to the ESTEC Contract No. 15450/01/NL/JS CCN 1, 2, 3)
- [40] KASTELIK, R.: *VacuView Software: Systemtreiber für VacuSys - iSATT GmbH*. Bonn, 2010
- [41] KASTELIK, R.: *Beobachtungen zur Sensordrift bei VacuSys: interner Bericht - Interpane GBG mbH & Co. KG*. Lauenförde, 2010
- [42] HAMMER, F. ; RENDLER, N.: *VacuSen - Drift 2010: interner Bericht Escube GmbH - vertraulich*. Stuttgart, 2010

- [43] PARTHIER, R.: *Messtechnik: Grundlagen und Anwendungen der elektrischen Messtechnik*. 8. Aufl. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2016
- [44] MÜHL, T.: *Elektrische Messtechnik: Grundlagen, Messverfahren, Anwendungen*. 5. Aufl. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2017
- [45] KIENCKE, U. ; EGER, R.: *Messtechnik: Systemtheorie für Elektrotechniker*. 7. Aufl. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 2008
- [46] KALANTAR-ZADEH, K. ; FRY, B.: *Nanotechnology-Enabled Sensors*. New York : Springer, 2008
- [47] VARGAS-BERNAL, R. ; HERRERA-PÉREZ, G.: Importance of the Nanostructured Ceramic Materials on Gas Sensing. In: *Nanotechnology for Optics and Sensors* (2014), S. 1–34
- [48] HERING, E. (Hrsg.) ; SCHÖNFELDER, G. (Hrsg.): *Sensoren in Wissenschaft und Technik: Funktionsweise und Einsatzgebiete*. 1. Aufl. Wiesbaden : Vieweg+Teubner, 2012 (Praxis)
- [49] TRÄNKLER, H.-R. ; FISCHERAUER, G.: *Das Ingenieurwissen: Messtechnik*. Berlin Heidelberg : Springer Vieweg, 2014
- [50] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*. 6. Aufl. Berlin Heidelberg : Springer, 2013 (Springer-Lehrbuch)
- [51] BRANDT, S. ; DAHMEN, H. D.: *Elektrodynamik: Eine Einführung in Experiment und Theorie*. 4. Aufl. Berlin Heidelberg : Springer, 2005 (Springer-Lehrbuch)
- [52] MESCHÉDE, D.: *Gerthsen Physik*. 25. Aufl. Berlin Heidelberg : Springer Spektrum, 2015 (Springer-Lehrbuch)
- [53] LERCH, R.: *Elektrische Messtechnik: Analoge, digitale und computergestützte Verfahren*. 7. Aufl. Berlin Heidelberg : Springer Vieweg, 2016
- [54] HESSE, S. ; SCHNELL, G.: *Sensoren für die Prozess- und Fabrikautomation: Funktion - Ausführung - Anwendung*. 6. Aufl. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2014
- [55] HEINRICH, B. (Hrsg.): *Messen - Steuern - Regeln: Elemente der Automatisierungstechnik*. 8. Aufl. Wiesbaden : Vieweg+Teubner, 2009
- [56] WELLENREUTHER, G. ; ZASTROW, D.: *Automatisieren mit SPS - Theorie und Praxis: Programmierung: DIN EN 61 131-3, STEP 7, CoDeSys, Entwurfsverfahren, Bausteinbibliotheken Applikationen: Steuerungen, Regelungen, Antriebe, Safety Kommunikation: AS-i-Bus, PROFIBUS, Ethernet-TCP/IP, PROFINET, Web-Technologien, OPC*. 4. Aufl. Wiesbaden : Vieweg+Teubner, 2008
- [57] SIEMENS AG: *SIMATIC PC-based - Industrie-Automatisierung - Siemens Global Website*. <https://www.siemens.com/global/de/home/produkte/automatisierung/pc-based.html>. Abruf: 09.07.2018
- [58] BECKHOFF AUTOMATION GMBH & CO. KG: *Beckhoff TwinCAT / SPS und Motion Control auf dem PC*. <https://www.beckhoff.de/german/twincat/einlei1.htm>. Abruf: 09.07.2018
- [59] TIEGELKAMP, M. ; JOHN., K. H.: *SPS-Programmierung mit IEC 61131-3: Konzepte und Programmiersprachen, Anforderungen an Programmiersysteme, Entscheidungshilfen*. 4. Aufl. Dordrecht : Springer, 2009 (VDI-Buch)
- [60] PUENTE LEÓN, F.: *Messtechnik: Systemtheorie für Ingenieure und Informatiker*. 10. Aufl. Berlin Heidelberg : Springer Vieweg, 2015
- [61] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme*. 7. Aufl. Berlin Heidelberg : Springer, 2015 (Springer-Lehrbuch)
- [62] NOLTING, W.: *Grundkurs Theoretische Physik 1: Klassische Mechanik*. 10. Aufl. Berlin Heidelberg : Springer, 2013 (Springer)
- [63] MARX, B. ; VOGT, W.: *Dynamische Systeme: Theorie und Numerik*. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag, 2011
- [64] GRÜNE, L. ; JUNGE, O.: *Gewöhnliche Differentialgleichungen: Eine Einführung aus der Perspektive der dynamischen Systeme*. 2. Aufl. Wiesbaden : Springer Fachmedien, 2016 (Springer Studium Mathematik Bachelor)
- [65] UNBEHAUEN, H. ; LEY, F.: *Das Ingenieurwissen: Regelungs- und Steuerungstechnik*. Berlin : Springer Vieweg, 2014 (Ingenieurwissen)

- [66] BRONŠTEIN, I. N.: *Taschenbuch der Mathematik*. 6. Auflage. Frankfurt : Harri Deutsch, 2008
- [67] MEYER, M.: *Signalverarbeitung: Analoge und digitale Signale, Systeme und Filter*. 8. Aufl. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2017 (SpringerLink Bücher)
- [68] FREY, T. ; BOSSERT, M.: *Signal- und Systemtheorie*. 2. Aufl. Wiesbaden : Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, 2009 (Studium)
- [69] DÖRING, D.: *Eine kurze Einführung in die Systemtheorie: Lehr- und Übungsbuch*. 1. Aufl. Wiesbaden : Vieweg+Teubner, 2011 (Studium)
- [70] LUNZE, J.: *Regelungstechnik 1: Systemtheoretische Grundlagen, Analyse und Entwurf einschleifiger Regelungen*. 11. Aufl. Berlin Heidelberg : Springer Vieweg, 2016 (Lehrbuch)
- [71] REINSCHKE, K. J.: *Lineare Regelungs- und Steuerungstheorie*. 2. Aufl. Berlin Heidelberg : Springer Vieweg, 2014
- [72] ZACHER, S. ; REUTER, M.: *Regelungstechnik für Ingenieure: Analyse, Simulation und Entwurf von Regelkreisen*. 15. Aufl. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2017
- [73] LUNZE, J.: *Regelungstechnik 2: Mehrgrößensysteme, Digitale Regelung*. 9. Aufl. Berlin, Heidelberg : Springer Vieweg, 2016
- [74] HEINRICH, B. ; LINKE, P. ; GLÖCKLER, M.: *Grundlagen Automatisierung: Sensorik, Regelung, Steuerung*. 2. Aufl. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2017
- [75] ZIEGLER, J. G. ; NICHOLS, N. B.: Optimum settings for automatic controllers. In: *Transactions of the A.S.M.E.* (1942), S. 759–768
- [76] STÖCKER, H. (Hrsg.): *Taschenbuch der Physik: Formeln, Tabellen, Übersichten*. 6. Auflage. Frankfurt am Main : Harri Deutsch, 2010
- [77] HAMANN, C. H. ; VIELSTICH, W.: *Elektrochemie*. 4. Auflage. Weinheim : Wiley-VCH, 2005
- [78] SCHMICKLER, W.: *Grundlagen der Elektrochemie*. Braunschweig Wiesbaden : Vieweg, 1996
- [79] HOLZE, R.: *Leitfaden der Elektrochemie*. Wiesbaden : Vieweg+Teubner, 1998
- [80] KHARTON, V. V. (Hrsg.): *Solid state electrochemistry: I: Fundamentals, materials and their applications*. Weinheim Chichester : Wiley-VCH, 2009
- [81] BENAMMAR, M.: Techniques for measurement of oxygen and air-to-fuel ratio using zirconia sensors. A review. In: *Measurement Science and Technology* 5 (1994), Nr. 7, S. 757–767
- [82] BINNEWIES, M. ; FINZE, M. ; JÄCKEL, M. ; SCHMIDT, P. ; WILLNER, H. ; RAYNER-CANHAM, G.: *Allgemeine und Anorganische Chemie*. 3. Aufl. Berlin : Springer Spektrum, 2016
- [83] JONES, R. ; MEIXNER, H.: *Sensors: Micro- and Nanosensor Technology ; Trends in Sensor Markets*. Hoboken : Wiley-VCH, 2008
- [84] DIXON, J. M. ; LAGRANGE, L. D. ; MERTEN, U. ; MILLER, C. F. ; PORTER, J. T.: Electrical Resistivity of Stabilized Zirconia at Elevated Temperatures. In: *Journal of The Electrochemical Society* 110 (1963), Nr. 4, S. 276–280
- [85] ETSSELL, T. H. ; FLENGAS, S. N.: Electrical properties of solid oxide electrolytes. In: *Chem. Rev.* 70 (1970), Nr. 3, S. 339–376
- [86] HARA, N. ; MACDONALD D. D.: Oxygen Response of Yttria-Stabilized Zirconia Sensors in Gaseous and Aqueous Systems. In: *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997), Nr. 12, S. 4158–4160
- [87] KANEKO, H. ; TAIMATSU, H. ; MIYOSHI, Y. ; KAWANAKA, K. ; KUSANO, T.: YSZ/Ag potentiometric sensor for reducing gas detection. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 13 (1993), Nr. 1-3, S. 151–154
- [88] COLVIN, A.D. ; RANKIN, J.S. ; CARDUNER, K.R.: A proportional air-fuel ratio zirconia oxygen sensor. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 12 (1993), Nr. 2, S. 83–90
- [89] SUBBARAO, E. C.: Oxygen sensors. In: *Ferroelectrics* 102 (1990), Nr. 1, S. 267–280
- [90] KOCACHE, R.M.A.: A review of the evolution and development of solid-electrolyte oxygen sensors. In: *Trans Inst MC* 6 (1984), Nr. 2, S. 67–76
- [91] FLEMING, W. J.: Physical Principles Governing Nonideal Behavior of the Zirconia Oxygen Sensor. In: *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977), Nr. 1, S. 21

- [92] PHAM, A. Q. ; GLASS, R. S.: Oxygen pumping characteristics of yttria-stabilized-zirconia. In: *Electrochimica Acta* 43 (1998), Nr. 18, S. 2699–2708
- [93] YUAN, D. ; KRÖGER, F. A.: Stabilized Zirconia as an Oxygen Pump. In: *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969), Nr. 5, S. 594–600
- [94] BENAMMAR, M. ; MASKELL, W.C.: Operation of leaky zirconia pump-gauge oxygen sensors in the a.c. mode: theoretical analysis. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 12 (1993), Nr. 3, S. 195–198
- [95] DIETZ, H.: Gas-diffusion-controlled solid-electrolyte oxygen sensors. In: *Solid State Ionics* 6 (1982), Nr. 2, S. 175–183
- [96] SHI, X. ; ZHANG, Y.: Study of YSZ Amperometric Oxygen Sensor with a Dense Barrier Layer. In: *Key Eng. Mat.* 280-283 (2005), S. 431–434
- [97] USUI, T. ; ASADA, A. ; ISHIBASHI, K. ; NAKAZAWA, M.: Humidity-Sensing Characteristics in Wet Air of a Gas Polarographic Oxygen Sensor Using a Zirconia Electrolyte. In: *Journal of The Electrochemical Society* 138 (1991), Nr. 2, S. 585–588
- [98] SOLTIS, R. E. ; MCQUILLEN, M. ; SURNILLA, G.: Blackening in Zirconia-Based Electrochemical Oxygen Sensor at High Pumping Potentials. In: *ECS Transactions* 75 (2016), Nr. 16, S. 73–82
- [99] USUI, T. ; ASADA, A. ; NAKAZAWA, M. ; OSANAI, H.: Gas Polarographic Oxygen Sensor Using an Oxygen/Zirconia Electrolyte. In: *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989), Nr. 2, S. 534–542
- [100] KANEYASU, K. ; NAKAHARA, T. ; TAKEUCHI, T.: Limiting current type oxygen sensor using new rate-determining method. In: *Sensors and Actuators B* 13 (1993), Nr. 1-3, S. 34–37
- [101] COPCUTT, R. C. ; MASKELL, W. C.: CO/CO₂ electrochemistry on zirconia electrolyte with platinum electrodes in relation to amperometric oxygen sensors. In: *Solid State Ionics* 53-56 (1992), S. 119–125
- [102] PENG, Z. ; LIU, M. ; BALKO, E.: A new type of amperometric oxygen sensor based on a mixed-conducting composite membrane. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 72 (2001), Nr. 1, S. 35–40
- [103] SUZUKI, T. ; KONDO, M. ; OGINO, K. ; ISHIGURO, Y. ; TAKAHASHI, H.: Effect of electrode interface structure on the characteristics of a thin-film limiting current type oxygen sensor. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 108 (2005), Nr. 1, S. 326–330
- [104] SADAOKA, Y.: High-Temperature Oxygen Sensor. In: KREYSA, G. (Hrsg.) ; OTA, K.-I. (Hrsg.) ; SAVINELL, R. F. (Hrsg.): *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. New York : Springer, 2014, S. 988–996
- [105] BASTUCK, M. ; SCHÜTZE, A. ; SAUERWALD, T.: A new approach to self-monitoring of amperometric oxygen sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* (2015), Nr. 214, S. 218–224
- [106] MASKELL, W. C. ; BRETT, D. J. L. ; BRANDON, N. P.: Thick-film amperometric zirconia oxygen sensors: influence of cobalt oxide as a sintering aid. In: *Meas. Sci. Technol.* 25 (2014), S. 1–9
- [107] YU, S. ; WU, Q. ; TABIB-AZAR, M. ; LIU, C.-C.: Development of a silicon-based yttria-stabilized-zirconia (YSZ), amperometric oxygen sensor. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 85 (2002), Nr. 3, S. 212–218
- [108] SRIDHAR, K. R. ; BLANCHARD, J. A.: Electronic conduction in low oxygen partial pressure measurements using an amperometric zirconia oxygen sensor. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 59 (1999), Nr. 1, S. 60–67
- [109] PHAM, A. Q. ; GLASS, R. S.: Characteristics of the Amperometric Oxygen Sensor. In: *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997), Nr. 11, S. 3929–3934
- [110] ISHIBASHI, K. ; KASHIMA, T. ; ASADA, A.: Planar type of limiting current oxygen sensor. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 13 (1993), Nr. 1-3, S. 41–44
- [111] ASADA, A. ; YAMAMOTO, H. ; NAKAZAWA, M. ; OSANAI, H.: Limiting Current Type of Oxygen Sensor with High Performance. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 1 (1990), Nr. 1-6, S. 312–318
- [112] SAJI, K.: Characteristics of Limiting Current-Type Oxygen Sensor. In: *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987), Nr. 10, S. 2430–2435
- [113] BLANCHARD, J. A.: *Specific gas sensing using zirconia amperometric oxygen sensors*, The University of Arizona, Masterarbeit, 1998

- [114] LIU, T. ; ZHANG, X. ; YUAN, L. ; YU, J.: A review of high-temperature electrochemical sensors based on stabilized zirconia. In: *Solid State Ionics* 283 (2015), S. 91–102
- [115] IOANNOU, A.S. ; MASKELL, W.C.: Characterisation of amperometric zirconia oxygen sensors prepared using planar thick film technology. In: *Solid State Ionics* 53–56 (1992), S. 85–89
- [116] BROOK, R. J. ; PELZMANN, W. L. ; KRÖGER, F. A.: Platinum Electrodes and Calcia-Stabilized Zirconia. In: *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971), Nr. 2, S. 185–192
- [117] CASSELTON, R. E. W.: Blackening in yttria stabilized zirconia due to cathodic processes at solid platinum electrodes. In: *J Appl Electrochem* 4 (1974), Nr. 1, S. 25–48
- [118] VERKERK, M. J. ; BURGGRAAF, A. J.: Oxygen Transfer on Substituted ZrO_2 , Bi_2O_3 , and CeO_2 Electrolytes with Platinum Electrodes. In: *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983), Nr. 1, S. 78
- [119] VERKERK, M. J. ; HAMMINK, W. J. ; BURGGRAAF, A. J.: Oxygen Transfer on Substituted ZrO_2 , Bi_2O_3 , and CeO_2 Electrolytes with Platinum Electrodes. In: *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983), Nr. 1, S. 70
- [120] NOWOTNY, J. ; BAK, T. ; NOWOTNY, M. K. ; SORRELL, C. C.: Charge transfer at oxygen/zirconia interface at elevated temperatures: Part 2: Oxidation of zirconia. In: *Advances in Applied Ceramics* 104 (2005), Nr. 4, S. 154–164
- [121] MITTERDORFER, A. ; GAUCKLER, L. J.: Reaction kinetics of the Pt, $O_2(g)|c-ZrO_2$ system: Precursor-mediated adsorption. In: *Solid State Ionics* 120 (1999), Nr. 1–4, S. 211–225
- [122] MIZUSAKI, J.: Electrode reaction at Pt, $O_2(g)$ /stabilized zirconia interfaces. Part I: Theoretical consideration of reaction model. In: *Solid State Ionics* 22 (1987), Nr. 4, S. 313–322
- [123] ADLER, S. B.: Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes†. In: *Chem. Rev.* 104 (2004), Nr. 10, S. 4791–4844
- [124] HERTZ, J. L.: *Microfabrication Methods to Improve the Kinetics of the Yttria Stabilized Zirconia – Platinum – Oxygen Electrode*, MIT, Dissertation, 2006
- [125] SCHWANDT, C. ; WEPPNER, W.: Kinetics of Oxygen, Platinum/Stabilized Zirconia and Oxygen, Gold/Stabilized Zirconia Electrodes under Equilibrium Conditions. In: *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997), Nr. 11, S. 3728–3738
- [126] YANAGIDA, H. ; BROOK, R. J. ; KRÖGER, F. A.: Direct Current-Voltage Characteristics of Calcia Stabilized Zirconia with Porous Platinum Electrodes. In: *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970), Nr. 5, S. 593–602
- [127] ETSSELL, T. H. ; FLENGAS, S. N.: Overpotential Behavior of Stabilized Zirconia Solid Electrolyte Fuel Cells. In: *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971), Nr. 12, S. 1890–1900
- [128] NORTON, F. J.: Nondiffusibility of Oxygen Through Platinum. In: *J. Appl. Phys.* 29 (1958), Nr. 7, S. 1122–1124
- [129] KRÖGER, F. A.: *The chemistry of imperfect crystals*. Amsterdam : North-Holland, 1964
- [130] FORSTER, O.: *Analysis 1*. 6. Auflage. Braunschweig : Vieweg, 2003
- [131] SCOTT, H. G.: Phase relationships in the zirconia-yttria system. In: *J Mater Sci* 10 (1975), Nr. 9, S. 1527–1535
- [132] BÜRCEL, R. ; MAIER, H. J. ; NIENDORF, T.: *Handbuch Hochtemperatur- Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen*. 4. Aufl. Wiesbaden : Vieweg+Teubner, 2011 (Praxis)
- [133] HUNKLINGER, S.: *Festkörperphysik*. München : Oldenbourg, 2007
- [134] BAUKAL, W.: Über die kinetik der alterung eines ZrO_2 -festelektrolyten in Abhängigkeit vom sauerstoff-partialdruck. In: *Electrochimica Acta* 14 (1969), Nr. 11, S. 1071–1080
- [135] BECK, G. ; FISCHER, H. ; MUTORO, E. ; SROT, V. ; PETRIKOWSKI, K. ; TCHERNYCHOVA, E. ; WUTTIG, M. ; RUHLE, M. ; LUERSSEN, B. ; JANEK, J.: Epitaxial Pt(111) thin film electrodes on YSZ(111) and YSZ(100) — Preparation and characterisation. In: *Solid State Ionics* 178 (2007), Nr. 5–6, S. 327–337
- [136] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. 5. Aufl. Berlin Heidelberg : Springer, 2016 (Springer-Lehrbuch)

- [137] BRUCE, P. G. (Hrsg.): *Chemistry of solid state materials*. Bd. 5: *Solid state electrochemistry*. Cambridge : Cambridge University Press, 1995
- [138] BADWAL, S.P.S.: Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity. In: *Solid State Ionics* 52 (1992), Nr. 1, S. 23–32
- [139] PARK, J.-H. ; BLUMENTHAL, R. N.: Electronic Transport in 8 Mole Percent $Y_2O_3 - ZrO_2$. In: *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989), Nr. 10, S. 2867–2876
- [140] BADWAL, S.P.S.: Grain boundary resistivity in zirconia-based materials: effect of sintering temperatures and impurities. In: *Solid State Ionics* 76 (1995), Nr. 1, S. 67–80
- [141] SCHINDLER, K. ; SCHMEISSER, D. ; VOHRER, U. ; WIEMHÖFER, H. D. ; GÖPEL, W.: Spectroscopic and electrical studies of yttria-stabilized zirconia for oxygen sensors. In: *Sensors and Actuators* 17 (1989), Nr. 3–4, S. 555–568
- [142] DRENNAN, J. ; AUCHTERLONIE, G.: Microstructural aspects of oxygen ion conduction in solids. In: *Solid State Ionics* 134 (2000), Nr. 1-2, S. 75–87
- [143] LEE, J.-H. ; MORI, T. ; LI, J.-G. ; IKEGAMI, T. ; KOMATSU, M. ; HANEDA, H.: Improvement of Grain-Boundary Conductivity of 8 mol % Yttria-Stabilized Zirconia by Precursor Scavenging of Siliceous Phase. In: *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000), Nr. 7, S. 2822
- [144] LAKIZA, S. ; FABRICHNAYA, O. ; ZINKEVICH, M. ; ALDINGER, F.: On the phase relations in the ZrO_2 - $YO_{1.5}$ - $AlO_{1.5}$ system. In: *Journal of Alloys and Compounds* 420 (2006), Nr. 1-2, S. 237–245
- [145] THORP, J. S. ; BUCKLEY, H. P.: The dielectric constants of current-blackened single crystal yttria-stabilized zirconia. In: *J Mater Sci* 8 (1973), Nr. 10, S. 1401–1408
- [146] BEEKMANS, N.M. ; HEYNE, L.: Correlation between impedance, microstructure and composition of calcia-stabilized zirconia. In: *Electrochimica Acta* 21 (1976), Nr. 4, S. 303–310
- [147] GONG, J. ; LI, Y. ; TANG, Z. ; XIE, Y. ; ZHANG, Z.: Temperature-dependence of the lattice conductivity of mixed calcia/yttria-stabilized zirconia. In: *Materials Chemistry and Physics* 76 (2002), Nr. 2, S. 212–216
- [148] GONG, J. ; LI, Y. ; TANG, Z. ; ZHANG, Z.: Enhancement of the ionic conductivity of mixed calcia/yttria stabilized zirconia. In: *Materials Letters* 46 (2000), Nr. 2-3, S. 115–119
- [149] IWASE, M. ; MORI, T.: Oxygen Permeability of Calcia-Stabilized Zirconia at Low Oxygen Partial Pressures. In: *Metallurgical Transactions B* 9 (1978), Nr. 4, S. 653–656
- [150] MUCCILLO, R ; BUISSA N., R.C ; MUCCILLO, E.N.S: Synthesis and characterization of calcia fully stabilized zirconia solid electrolytes. In: *Materials Letters* 49 (2001), Nr. 3, S. 197–201
- [151] XUE, J. ; TINKLER, J. H. ; DIECKMANN, R.: Influence of impurities on the oxygen activity-dependent variation of the oxygen content of a commercial, CaO-doped ZrO_2 . In: *Solid State Ionics* 166 (2004), Nr. 1-2, S. 199–205
- [152] ZHOU, M. ; AHMAD, A.: Synthesis, processing and characterization of calcia-stabilized zirconia solid electrolytes for oxygen sensing applications. In: *Materials Research Bulletin* 41 (2006), Nr. 4, S. 690–696
- [153] SUBBARAO, E. C. ; MAITI, H. S.: Solid electrolytes with oxygen ion conduction. In: *Solid State Ionics* 11 (1984), Nr. 4, S. 317–338
- [154] ALFANO, M. ; DI GIROLAMO, G. ; PAGNOTTA, L. ; SUN, D. ; ZEKONYTE, J. ; WOOD, R. J. K.: The influence of high-temperature sintering on microstructure and mechanical properties of free-standing APS $CeO_2 - Y_2O_3 - ZrO_2$ coatings. In: *J Mater Sci* 45 (2010), Nr. 10, S. 2662–2669
- [155] BHUVANESWARI, M. S. ; SELVASEKARAPANDIAN, S. ; VIJAYAKUMAR, M. ; HIRANKUMAR, G. ; RAMPRASAD, G. ; SUBRAMANIAN, R. ; ANGELO, P. C.: Ionic conductivity studies on Mg stabilized zirconia by impedance spectroscopy. In: *Ceramics International* 30 (2004), Nr. 7, S. 1631–1634
- [156] CASSELTON, R. E. W.: Electrical conductivity of ceria-stabilized zirconia. In: *Phys. Stat. Sol. (a)* 1 (1970), Nr. 4, S. 787–794
- [157] MUKHERJEE, A. ; HARRISON, D. ; PODLAHA, E. J.: Electrosynthesis of Nanocrystalline Ceria-Zirconia. In: *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (2001), Nr. 9, S. D5–D7
- [158] NIGARA, Y.: Measurement of oxygen permeability in CeO_2 doped CSZ. In: *Solid State Ionics* 79 (1995), S. 208–211

- [159] BELOUS, A. G. ; V'YUNOV, O. I. ; GUNES, V. ; BOHNKE, O.: Ionic and electronic conductivities of yttria- and scandia-stabilized zirconia. In: *Inorg Mater* 50 (2014), Nr. 12, S. 1235–1241
- [160] DEVANATHAN, R. ; THEVUTHASAN, S. ; GALE, J. D.: Defect interactions and ionic transport in scandia stabilized zirconia. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009), Nr. 26, S. 5506–5511
- [161] JOO, J. H. ; CHOI, G. M.: Electrical conductivity of scandia-stabilized zirconia thin film. In: *Solid State Ionics* 179 (2008), Nr. 21-26, S. 1209–1213
- [162] KUMAR, B. ; CHEN, C.: Ionic Conductivity of Scandia Stabilized Zirconia and Alumina Composites. In: *Trans. Indian Ceram. Soc.* 66 (2014), Nr. 1, S. 17–22
- [163] LIAW, B. Y. ; WEPPNER, W.: Low Temperature Limiting-Current Oxygen Sensors Based on Tetragonal Zirconia Polycrystals. In: *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991), Nr. 8, S. 2478–2483
- [164] RICHTER, D. (Hrsg.) ; FRITZE, H. (Hrsg.) ; SAKHAROV, S. (Hrsg.) ; FORSÉN, E. (Hrsg.) ; MAYER, E. (Hrsg.) ; REINDL, L. (Hrsg.): *Elektrodenmaterialien für Hochtemperatur-OFW-Elemente*. 2011 (10. Dresdner Sensor Symposium)
- [165] LEWIS, R. ; GOMER, R.: Adsorption of oxygen on platinum. In: *Surface Science* 12 (1968), Nr. 2, S. 157–176
- [166] PÖPKE, H. ; MUTORO, E. ; LUERSSEN, B. ; JANEK, J.: Oxygen reduction and oxidation at epitaxial model-type Pt(O₂)/YSZ electrodes – On the role of PtO_x formation on activation, passivation, and charge transfer. In: *Catalysis Today* (2013), Nr. 202, S. 12–19
- [167] CHASTON, J. C.: Reactions of Oxygen with the Platinum Metals: II-Oxidation Of Ruthenium, Rhodium, Iridium and Osmium. In: *Platinum Metals Rev.* (1965), Nr. 6, S. 51–56
- [168] CHASTON, J. C.: The Oxidation of the Platinum Metals: A Descriptive Survey of the Reactions Involved. In: *Platinum Metals Rev.* 19 (1975), Nr. 4, S. 135–140
- [169] ZHU, L. ; KAPOOR, S. ; PARRY, Q. ; NAHATA, A. ; VIRKAR, A. V.: Oxidation/reduction studies on nanoporous platinum films by electrical resistance measurements. In: *Journal of Power Sources* 269 (2014), S. 621–631
- [170] BERRY, R. J.: Study of multilayer surface oxidation of platinum by electrical resistance technique. In: *Surface Science* 76 (1978), Nr. 2, S. 415–442
- [171] MASKELL, W. C. ; SAMMES, N. M. ; STEELE, B. C. H.: Agglomeration of thin platinum films on a zirconia substrate. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 20 (1987), Nr. 1, S. 99–104
- [172] PIZZINI, S. ; BIANCHI, M. ; COLOMBO, P. ; TORCHIO, S.: On the influence of the annealing temperature and heavy current treatments on the porous structure of platinum electrodes and on the kinetics of the oxygen reaction at high temperatures. In: *J Appl Electrochem* 3 (1973), Nr. 2, S. 153–159
- [173] NOWOTNY, J. ; BAK, T. ; SORRELL, C. C.: Charge transfer at oxygen/zirconia interface at elevated temperatures: Part 10: Effect of platinum. In: *Advances in Applied Ceramics* 104 (2013), Nr. 4, S. 214–222
- [174] MUTORO, E. ; LUERSSEN, B. ; GÜNTHER, S. ; JANEK, J.: Structural, morphological and kinetic properties of model type thin film platinum electrodes on YSZ. In: *Solid State Ionics* 179 (2008), Nr. 21-26, S. 1214–1218
- [175] BERNHARD, F. (Hrsg.): *Handbuch der Technischen Temperaturmessung*. 2. Aufl. Berlin : Springer Vieweg, 2014 (VDI-Buch)
- [176] GRONAU, M. ; HAFKESBRINK, J. ; KRAUSE, M. ; MOKWA, W. ; ROSPERT, M.: *Technologien für Mikrosysteme: Stand und Entwicklung / Integrier Optik - Schichttechniken - Mikromechanik - Halbleitertechniken - Faseroptik*. Berlin Heidelberg : Springer, 1993 (VDI-Buch)
- [177] SCHEER, H. G.: *Siebdruck-Handbuch*. Lübeck : Verl. Der Siebdruck, 1999
- [178] SCHWARZWÄLDER, C.: *Inkjet Method for the Development of Solid State Electrolyte Sensors for Space Applications*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Dissertation, 2017
- [179] BERNDT, F.: *Untersuchung der Eigenschaften von Festkörperelektrolytsensoren in Abhängigkeit der Elektrodendicke*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Bachelorarbeit, 2013
- [180] FUJIFILM DIMATIX, Inc.: *FUJIFILM Dimatix Materials Printer: DMP-2800 Series User Manual: Bedienungsanleitung*. 5

- [181] FUJIFILM DIMATIX, Inc.: *Drop Formation Tuning and Fluid Characteristics: Application Note: Technische Dokumentation des Herstellers*
- [182] ILSCHNER, B. ; SINGER, R. F.: *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik: Eigenschaften, Vorgänge, Technologien*. 6. Aufl. Berlin : Springer Vieweg, 2016
- [183] URBAN, K.: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Ein Ritt auf der Rasierklinge*. 1. Aufl. Berlin Heidelberg : Springer, 2015
- [184] FAHRNER, W. (Hrsg.): *Nanotechnologie und Nanoprozesse: Einführung und Bewertung*. 2. Aufl. Berlin : Springer Vieweg, 2017
- [185] INTEL CORPORATION: *Intel Core i7-8700 Prozessor: Datenblatt*. <https://www.intel.de/content/www/de/de/products/processors/core/i7-processors/i7-8700.html>. Abruf: 11.08.2018
- [186] SAMSUNG ELECTRONICS: *Samsung Electronics Starts Production of EUV-based 7nm LPP Process*. <https://news.samsung.com/global/samsung-electronics-starts-production-of-euv-based-7nm-lpp-process>. Abruf: 10.05.2019
- [187] TSMC LIMITED: *7nm Technology*. <https://www.tsmc.com/english/dedicatedFoundry/technology/7nm.htm>. Abruf: 10.05.2019
- [188] HONG, S. ; LEE, D. ; LIM, Y. ; BAE, J. ; KIM, Y.-B.: Yttria-stabilized zirconia thin films with restrained columnar grains for oxygen ion conducting electrolytes. In: *Ceramics International* 42 (2016), Nr. 15, S. 16703–16709
- [189] HONG, S. ; YANG, H. ; LIM, Y. ; KIM, Y.-B.: Microstructure-controlled deposition of yttria-stabilized zirconia electrolyte for low temperature solid oxide fuel cell performance stability enhancement. In: *Thin Solid Films* 618 (2016), S. 207–212
- [190] LIMLEY, J.: *Neuaufbau eines mobilen UHV-Teststands zur Sensorcharakterisierung zum späteren terrestrischen und Raumfahrteinsatz*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Studienarbeit, 2014
- [191] EHRENFELD, D.: *Detaillierte Thermalstudie von Festkörperelektrolyt-Sensoren*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Masterarbeit, 2018
- [192] GLOCKER, N.: *Thermalmodellierung von Festkörperelektrolyt-Sensorheizwendeln*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Diplomarbeit, 2017
- [193] HAN, Q. ; LIU, G. ; PENG, N. ; FENG, T. ; XIA, J. ; XIA, J.: Preparation and Characterization of Pt/YSZ Electrode of Zirconia Oxygen Sensor. In: *Key Engineering Materials* 544 (2013), S. 72–75
- [194] MASKELL, W. C. ; BRETT, D. J. L. ; BRANDON, N. P.: Improvements to Zirconia Thick-Film Oxygen Sensors. In: *J. Phys.: Conf. Ser.* 450 (2013), S. 012030
- [195] BARGEL, H.-J. (Hrsg.) ; SCHULZE, G. (Hrsg.): *Werkstoffkunde*. 10. Aufl. Berlin, Heidelberg : Springer, 2008 (VDI-Buch)
- [196] SALMANG, H. ; SCHOLZE, H. ; TELLE, R.: *Keramik*. Dordrecht : Springer, 2007
- [197] BIERMANN, H. (Hrsg.) ; KRÜGER, L. (Hrsg.): *Moderne Methoden der Werkstoffprüfung*. Weinheim : Wiley-VCH, 2015
- [198] VONAU, C.: *Morphologie und Degradation von O₂, Pt | YSZ-Elektrodensystemen*. Dresden, TU Dresden, Dissertation, 2015
- [199] JOUSTEN, K. (Hrsg.): *Wutz Handbuch Vakuumtechnik: Theorie und Praxis*. Wiesbaden : Vieweg+Teubner, 2004
- [200] SEEMANN, J. ; VON GUDENBERG, J. W.: *Software-Entwurf mit UML 2*. 2. Aufl. Berlin Heidelberg : Springer, 2006 (Xpert.press)
- [201] KECHER, C. ; SALVANOS, A.: *UML 2.5: Das umfassende Handbuch*. 5. Auflage. Bonn : Galileo Computing, 2015
- [202] WANGENHEIM, L.: *Analoge Signalverarbeitung: Systemtheorie, Elektronik, Filter, Oszillatoren, Simulationstechnik*. 1. Aufl. Wiesbaden : Vieweg+Teubner, 2010
- [203] HARTLING, M.: *Gespräch über Möglichkeiten zur Elektronikrealisierung*. 2013
- [204] PANG, A. ; MEMBREY, P.: *Beginning FPGA: Programming Metal*. Berkeley : Apress, 2017
- [205] KOCH, D. (Hrsg.) ; ZIENER, D. (Hrsg.) ; HANNIG, F. (Hrsg.): *FPGAs for software programmers*. Cham : Springer, 2016

- [206] NATIONAL INSTRUMENTS CORPORATION: *LabView 2014: Programmdokumentation*
- [207] VIEHMANN, M.: *Operationsverstärker: Grundlagen, Schaltungen, Anwendungen*. München : Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, 2016
- [208] NATIONAL INSTRUMENTS CORPORATION: *CompactRIO cRIO-9075/9076: Operating Instructions and Specifications*
- [209] WIŚNIEWSKI, R.: *Prototyping of Concurrent Control Systems Implemented in FPGA Devices*. Cham : Springer, 2017
- [210] BRINKSCHULTE, U. ; UNGERER, T.: *Mikrocontroller und Mikroprozessoren*. 3. Aufl. Berlin Heidelberg : Springer, 2010
- [211] KROYER, T. ; KÜBLER, V.: *Besprechung zur Analyse von verfärbten Sensorelektroden mittels REM+EDX: Persönliche Mitteilung*. November 2017
- [212] KROYER, T.: *Besprechung zur Analyse von verfärbten Sensorelektroden mittels REM+EDX: Persönliche Mitteilung*. Juni 2015
- [213] MUTOLO, E. ; GÜNTHER, S. ; LUERSSEN, B. ; VALOV, I. ; JANEK, J.: Electrode activation and degradation: Morphology changes of platinum electrodes on YSZ during electrochemical polarisation. In: *Solid State Ionics* 179 (2008), Nr. 33-34, S. 1835–1848
- [214] RADHAKRISHNAN, R. ; VIRKAR, A. V. ; SINGHAL, S. C.: Estimation of Charge-Transfer Resistivity of Pt Cathode on YSZ Electrolyte Using Patterned Electrodes. In: *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005), Nr. 5, S. A927
- [215] OPITZ, A. K. ; FLEIG, J.: Investigation of O₂ reduction on Pt/YSZ by means of thin film microelectrodes: The geometry dependence of the electrode impedance. In: *Solid State Ionics* 181 (2010), Nr. 15-16, S. 684–693
- [216] RICHTER, D. ; SAKHAROV, S. ; FORSÉN, E. ; MAYER, E. ; REINDL, L. ; FRITZE, H.: Thin Film Electrodes for High Temperature Surface Acoustic Wave Devices. In: *Procedia Engineering* 25 (2011), S. 168–171
- [217] KASTELIK, R. ; DEYHLE, C. ; JOHN, P. ; KROYER, T. ; HAUSER, H. ; KÜBLER, V. ; SCHERER, P. ; FASOULAS, S.: *ISS-Sauerstoff-Sensor für den Beschichtungs-Anlagenbau – IS⁴ BA: Konferenzbeitrag*. Bonn, 16.11.2017 (Innovationen und Transfers der Raumfahrt fördern - 1. Austauschforum der Projektnehmer des Förderprogramms von Innovations- und Transfervorhaben)
- [218] OPITZ, A. K. ; KUBICEK, M. ; HUBER, S. ; HUBER, T. ; HOLZLECHNER, G. ; HUTTER, H. ; FLEIG, J.: Thin film cathodes in SOFC research: How to identify oxygen reduction pathways? In: *J. Mater. Res.* 28 (2013), Nr. 16, S. 2085–2105
- [219] MUTOLO, E. ; LUERSSEN, B. ; GÜNTHER, S. ; JANEK, J.: The electrode model system Pt(O₂)|YSZ: Influence of impurities and electrode morphology on cyclic voltammograms. In: *Solid State Ionics* 180 (2009), Nr. 17-19, S. 1019–1033
- [220] SHOEMAKER, E. ; VOGT, M. C. ; DUDEK, F. J.: Cyclic voltammetry applied to an oxygen-ion-conducting solid electrolyte as an active electrocatalytic gas sensor. In: *Solid State Ionics* 92 (1996), Nr. 3-4, S. 285–292
- [221] PÖPKE, H. ; MUTOLO, E. ; LUERSSEN, B. ; JANEK, J.: Oxidation of Platinum in the Epitaxial Model System Pt(111)/YSZ(111): Quantitative Analysis of an Electrochemically Driven PtO_x Formation. In: *J. Phys. Chem. C* 116 (2012), Nr. 2, S. 1912–1920
- [222] ORAZEM, M. E. (Hrsg.) ; TRIBOLLET, B. (Hrsg.): *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Hoboken : John Wiley & Sons, 2008
- [223] SAURE, T.: *Entwicklung einer Software für die Analyse von Impedanzspektren von Festkörperelektrolytsensoren*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Bachelorarbeit, 2018
- [224] PEICHL, J.: *Qualifizierung von Literatur-Modellen zur Analyse impedanzspektroskopischer Untersuchungen an Festkörperelektrolytsensoren*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Bachelorarbeit, 2017
- [225] VONAU, C. (Hrsg.) ; GUTH, U. (Hrsg.): *Alterung von O₂, Pt | YSZ-Elektrodensystemen*. 12. Dresdner Sensor-Symposium, 2015
- [226] STRANZENBACH, M. ; SARUHAN, B.: Equivalent circuit analysis on NO_x impedance-metric gas sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 137 (2009), Nr. 1, S. 154–163

- [227] MATSUI, N.: Complex-impedance analysis for the development of zirconia oxygen sensors. In: *Solid State Ionics* (1981), S. 525–529
- [228] BISWAS, K.: Impedance spectroscopic behaviour of spark plasma sintered nanocrystalline scandia stabilized zirconia (SSZ). In: *Ceramics International* 35 (2009), Nr. 5, S. 2047–2051
- [229] GUR, T. M. ; RAISTRICK, I. D. ; HUGGINS, R. A.: AC admittance measurements on stabilized zirconia with porous platinum electrodes. In: *Solid State Ionics* 1 (1980), Nr. 3, S. 251–271
- [230] LEE, J.-H. ; KIM, D. K. ; KIM, D.-Y.: Millicontact impedance spectroscopic analysis in stabilized zirconia and gadolinia-doped ceria. In: *Solid State Ionics* 179 (2008), Nr. 21, S. 966–970
- [231] TERANISHI, T. ; HAYASHI, H. ; KISHIMOTO, A. ; TSURUMI, T.: Broadband spectroscopy of the complex conductivity of polycrystalline yttria-stabilized zirconia. In: *Materials Science and Engineering: B* 177 (2012), Nr. 1, S. 69–73
- [232] WANG, J. ; SU, M.-Y. ; QI, J.-Q. ; CHANG, L.-Q.: Sensitivity and complex impedance of nanometer zirconia thick film humidity sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 139 (2009), Nr. 2, S. 418–424
- [233] PASTOR, M. ; PRASAD, A. ; BISWAS, K. ; PANDEY, A. C. ; MANNA, I.: Microstructural and impedance study of nanocrystalline lanthana-doped scandia-stabilized zirconia. In: *J Nanopart Res* 14 (2012), Nr. 8
- [234] MUCCILLO, E.N.S. ; KLEITZ, M.: Impedance spectroscopy of Mg-partially stabilized zirconia and cubic phase decomposition. In: *J. Eur. Cer. Soc.* 16 (1996), Nr. 4, S. 453–465
- [235] ISAACS, H. S. ; OLMER, L. J.: Comparison of Materials as Oxygen Catalytic Electrodes on Zirconia Electrolyte. In: *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982), Nr. 2, S. 436–443
- [236] PÖPKE, H. ; MUTOLO, E. ; LUERSEN, B. ; JANEK, J.: The potential of in situ-scanning electron microscopy — Morphology changes of electrically polarized thin film Pt(O₂)/YSZ model electrodes. In: *Solid State Ionics* 189 (2011), Nr. 1, S. 56–62
- [237] OPITZ, A. K. ; LUTZ, A. ; KUBICEK, M. ; KUBEL, F. ; HUTTER, H. ; FLEIG, J.: Investigation of the oxygen exchange mechanism on Pt|yttria stabilized zirconia at intermediate temperatures: Surface path versus bulk path. In: *Electrochimica Acta* 56 (2011), Nr. 27, S. 9727–9740
- [238] HUBER, T. M. ; OPITZ, A. K. ; FLEIG, J.: Oxygen reduction via grain boundary transport in thin film platinum electrodes on yttria stabilized zirconia. In: *Solid State Ionics* 273 (2015), S. 8–12
- [239] HÖRLEIN, M. P. ; OPITZ, A. K. ; FLEIG, J.: On the variability of oxygen exchange kinetics of platinum model electrodes on yttria stabilized zirconia. In: *Solid State Ionics* 247-248 (2013), S. 56–65
- [240] SCHEIBE, S.: *Druckparametereinfluss beim Inkjetprozess auf die Druckbarkeit und das Druckbild einzelner Punkte*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Masterarbeit, 2016
- [241] YILMAZ, B.: *Aufbau und Charakterisierung neuartiger SOFC-Brennstoffzellenprototypen in „single-chamber“ Betriebsweise für die Anwendung in der Luftfahrt*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Bachelorarbeit, 2016
- [242] BERON, D.: *Untersuchung des Trocknungs- und Sinterprozesses von Pt-Nanodispersionen für den Inkjetdruck*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Bachelorarbeit, 2016
- [243] MAGES, M.: *Optimierung des Inkjetdrucks von Heizungen und Elektroden für Festkörperelektrolytsensoren*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Bachelorarbeit, 2018
- [244] THUMM, P.: *Optimization of the Chemical Composition of Nanoscale Pt-suspensions for Inkjet Printing*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Bachelorarbeit, 2017
- [245] HÄGELE, L.: *Untersuchungen zum Inkjetdruck nanoskaliger Au-Suspensionen als Elektrodenmaterial für Festkörperelektrolytsensoren*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Bachelorarbeit, 2017
- [246] BRAUN, J.: *Entwicklung eines Inkjet-Druckprozesses für den Elektrolytdruck von YSZ für O₂-Sensoren und Brennstoffzellen Prototypen*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Bachelorarbeit, 2017
- [247] LUU, D.: *Untersuchungen zum Inkjetdruck von Elektrodenmaterial für SOFC-Brennstoffzellenprototypen*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Bachelorarbeit, 2018
- [248] AMARA, Y.: *Untersuchungen zum Inkjetdruck von CERMET-Elektrodenmaterial für Festkörperelektrolytsensoren*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Bachelorarbeit, 2018

- [249] CLINTON PAX, D.: *Untersuchung des Schachbrett-Druckkonzepts für die Inkjet-Produktion von Festelektrolyt-Sensoren*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Bachelorarbeit, 2018
- [250] DREHER, M.: *Entwicklung eines Inkjet-Druckprozesses mit verminderter Punktdichte bei maximaler Auflösung*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Bachelorarbeit, 2018
- [251] FISCHER, J.-S.: *Herstellung und Untersuchung von inkjet-gefertigten Festkörperelektrolytsensorprototypen für O₂*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Bachelorarbeit, 2018
- [252] FROMMER, N.: *Untersuchung zum Inkjet-Druck von Goldelektrodenschichten für Mischpotentialelektrolytsensoren*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Bachelorarbeit, 2018
- [253] GÄDE, S.: *Untersuchung des Trocknungs- und Sinterprozesses von α -Terpineol basierten Nanodispersionen für den Inkjetdruck*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Bachelorarbeit, 2017
- [254] KLEIN, C.: *Untersuchung der Inkjet-Sensorprototypen-Produktion unter Elektrolytvariation*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Bachelorarbeit, 2018
- [255] KUHLMANN, D.: *Untersuchungen zum Inkjetdruck funktionaler Schichten für SOFC-Brennstozellenprototypen*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Bachelorarbeit, 2017
- [256] SCHWAGERUS, N.: *Untersuchung der Inkjet-Sensorprototypen-Produktion unter Elektrodenvariation*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Bachelorarbeit, 2018
- [257] JÄGER, L.: *Entwicklung eines reproduzierbaren Inkjetdruckprozesses der funktionaler Schichten für SOFC Brennstoffzellenprototypen*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Bachelorarbeit, 2019
- [258] ZÄHRINGER, S.: *Entwicklung eines Sensorprototypenkonzepts basierend auf TiO₂ mittels Inkjetdruck*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Bachelorarbeit, 2018
- [259] FRANKE, F.: *Untersuchung von inkjetbasierten Diffusionsbarrieren für Festkörperelektrolytsensoren*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Bachelorarbeit, 2019
- [260] GRITZBACH, J.: *Neukonstruktion eines Rheometerstativs zur Reduzierung der räumlichen Varianz bei der Positionierung der vorhandenen Messsysteme*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Bachelorarbeit, 2017
- [261] JAKOB, T.: *Rheologische Studie von Inkjet-Tinten zur SOFC-Herstellung*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Bachelorarbeit, 2016
- [262] BUNGARTZ, H.-J. ; ZIMMER, S. ; BUCHHOLZ, M. ; PFLÜGER, D.: *Modellbildung und Simulation: Eine anwendungsorientierte Einführung*. 2. Aufl. Berlin Heidelberg : Springer Spektrum, 2013
- [263] FAHRMEIR, L. ; KNEIB, T. ; LANG, S.: *Regression: Modelle, Methoden und Anwendungen*. 2. Aufl. Berlin Heidelberg : Springer, 2009 (Statistik und ihre Anwendungen)
- [264] KRUSE, R. ; BORGELT, C. ; BRAUNE, C. ; KLAWONN, F. ; MOEWES, C. ; STEINBRECHER, M.: *Computational Intelligence: Eine methodische Einführung in künstliche neuronale Netze, evolutionäre Algorithmen, Fuzzy-Systeme und Bayes-Netze*. 2. Aufl. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2015
- [265] KÖHLER, B.-U.: *Konzepte der statistischen Signalverarbeitung*. Berlin Heidelberg : Springer, 2005
- [266] BEHREND, E.: *Markovprozesse und stochastische Differentialgleichungen: Vom Zufallsspaziergang zur Black-Scholes-Formel*. Wiesbaden : Springer, 2013
- [267] METROPOLIS, N. ; ROSENBLUTH, A. W. ; ROSENBLUTH, M. N. ; TELLER, A. H. ; TELLER, E.: Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. In: *The Journal of Chemical Physics* 21 (1953), Nr. 6, S. 1087–1092
- [268] GIDAS, B.: Nonstationary Markov chains and convergence of the annealing algorithm. In: *J Stat Phys* 39 (1985), Nr. 1-2, S. 73–131
- [269] HAJEK, B.: Cooling Schedules for Optimal Annealing. In: *Mathematics of OR* 13 (1988), Nr. 2, S. 311–329
- [270] GOOS, G. ; ZIMMERMANN, W.: *Vorlesungen über Informatik: Bd. 1: Grundlagen und funktionales Programmieren*. 4. Aufl. Berlin Heidelberg : Springer, 2006
- [271] BOSCH, S.: *Lineare Algebra*. 3. Aufl. Berlin : Springer, 2006
- [272] SCHWARZ, H. R. ; KÖCKLER, N.: *Numerische Mathematik*. 6. Aufl. Wiesbaden : B.G. Teubner, 2006

A. Anhang

A.1. EDX-Oberflächenmapping bei VacuSen

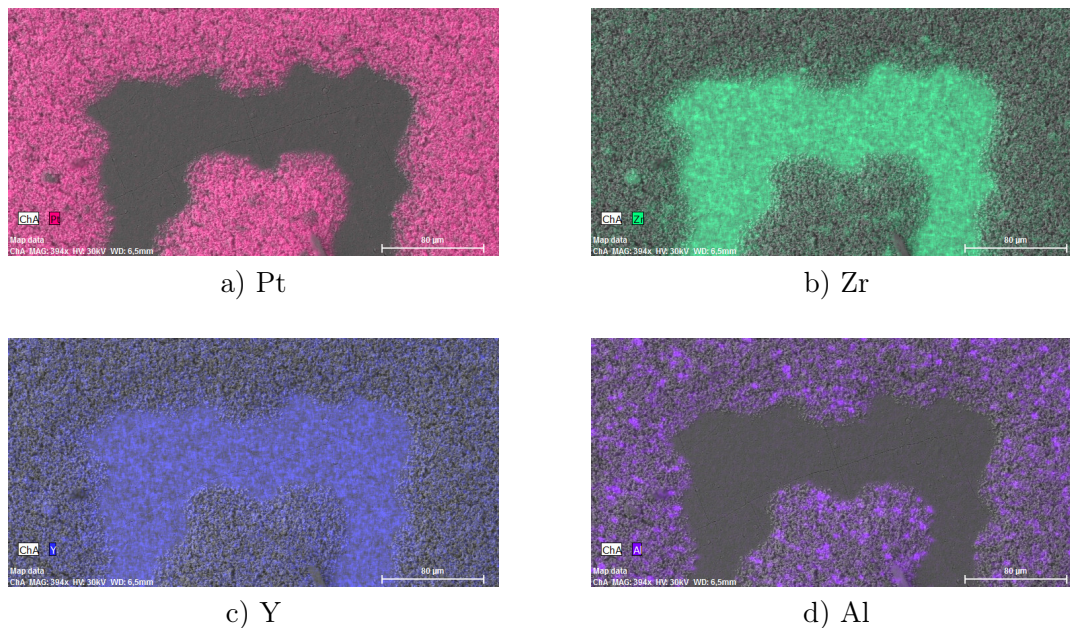


Abbildung A.1.: EDX-Oberflächenmapping bei Siebdruck-Sensorelement VS_{2B4}

Neben einem einfachen EDX-Linienscan ist es auch möglich, die Materialzusammensetzung auf einer Fläche zu bestimmen und diese in einer Falschfarbendarstellung einer REM-Aufnahme zu überlagern und somit eine detaillierte Lokalisierung der chemischen Zusammensetzung der Sensorelemente vorzunehmen. Das Ergebnis einer solchen Überlagerung ist in Abbildung A.1 dargestellt. Auch in dieser Analyse ist die Verteilung des Platins klar auf den Elektrodenbereich lokalisiert. Bei den Mappingbildern von Zr und Y hingegen fällt auf, dass diese Elemente wie erwartet hauptsächlich im Elektrolytbereich vorzufinden sind und sich nur in geringerer Konzentration im Elektrodenbereich befinden. Hierbei sind beide Elemente jedoch nicht gleichmäßig über die Gesamtfläche verteilt, sondern eher punktuell anzutreffen. Auch die Verschmutzung über Al-Partikel ist in diesem Mappingbild als punktuell zu bewerten, auch wenn eine unerwartet große Fläche hiervon betroffen ist. Die Materialverteilung lässt sich durch die Bewertung eines Querschnitts noch genauer charakterisieren. Ein EDX-Mapping über den Querschnitt von Sensorelement VS_{2B4} ist in Abbildung A.2 dargestellt. So ist das Element Al klar im Substratuntergrund lokalisiert, mit nur leichtem punktuellen Auftreten im Bereich der Elektrode. Das Zirkonium hingegen ist über die Siebdruckschichten verteilt und tritt ebenfalls im Elektrodenbereich punktuell auf. Korrelierend mit dem Auftreten von Al und Zr ist das Element O zu beobachten, besonders stark im Al_2O_3 -Substrat. Das Platin wiederum ist lediglich auf die Elektrodenstruktur limitiert. Angesichts dieser Aufnahmen wird klar, dass es sich bei den kleineren Partikeln, die in Abbildung 5.20 auf der Grobstruktur der Elektrodenmorphologie zu erkennen sind, um das zugegebene YSZ handelt.

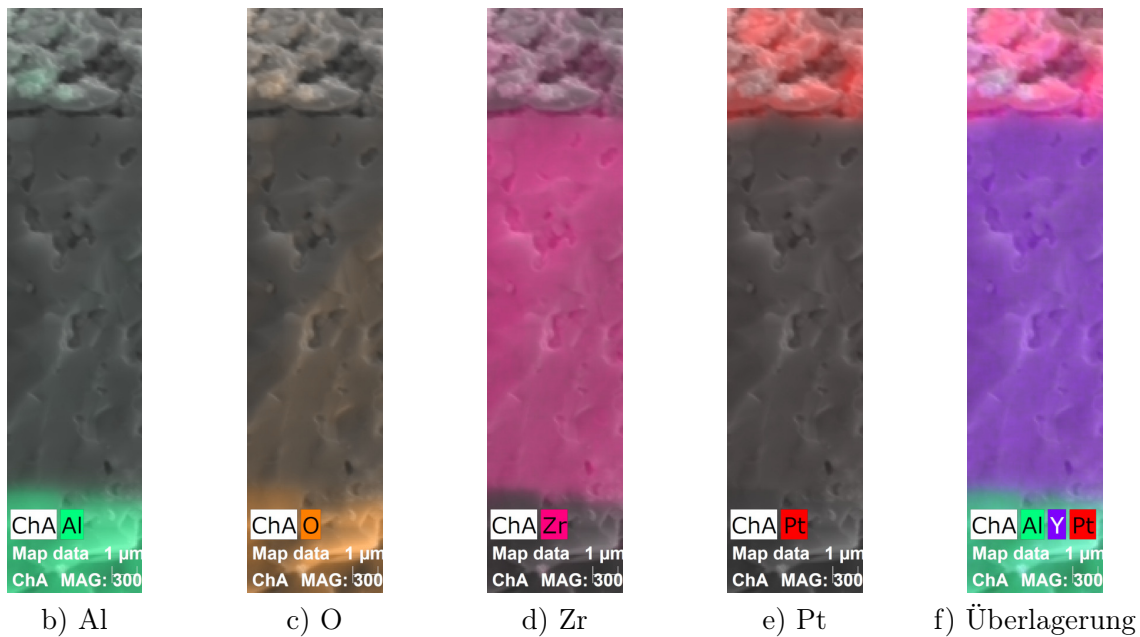


Abbildung A.2.: Siebdruck-Sensorelement VS_{2B4} im REM+EDX-Querschnitt

A.2. Neuaufbau der atmosphärischen Sensorcharakterisierung

Neben der Vermessung von O_2 -FES mit einem Einsatzbereich im Vakuum ist bei einer Neugestaltung der Messsoftware die Ermöglichung einer automatisierten Vermessung unter Normaldruckbedingungen von Interesse, da das grundsätzliche Funktionsprinzip der amperometrischen FES auch einen Einsatz unter Normaldruckbedingungen erlaubt. Darüber hinaus bestand eine erste Vorrichtung zur Erzeugung von definierbaren Gasmischungen in der Arbeitsgruppe, die von MESSE realisiert wurde und im Folgenden als Gasmischer bezeichnet wird.

A.2.1. Ursprünglicher Gasmischer der AG Gassensorik

Bei dem Gasmischer handelt es sich um einen Aufbau von fünf analogen MFCs des Typs *1179B* des Herstellers *MKS Instruments*, die als Eingang jeweils über eigene Gasleitungs-Schnellkupplungen angeschlossen sind und auf der Ausgangsseite verbunden sind, um zu einen gemeinsamen Ausgang verbunden zu werden, wobei auch hier eine Schnellkupplung als Schnittstelle verwendet wird. Zusätzlich zu den MFCs sind magnetische Absperrventile in die Gasleitungen jedes einzelnen MFCs eingebaut, um eine höhere Dichtheit zu gewährleisten, wenn durch den jeweiligen MFC kein Gas geleitet werden soll. Darüber hinaus ergibt die Verwendung von zusätzlichen Ventilen in *normally-closed*-Konfiguration (Geschlossenes Ventil bei $U = 0\text{ V}$) eine zusätzliche Störsicherheit, da diese bei einem Spannungsabfall zusätzlich die Gasleitungen verschließen. Zur Ausgabe und Erfassung der Analogsignale werden die Schnittstellenkarten *NI PCI-6224* und *NI PCI-6722* von *National Instruments* verwendet, die für die Steuerung von bis zu acht Kombinationen aus Absperrventil und MFC verkabelt sind.

Diese Hardwarekonfiguration wurde von einer vorhandenen LabView-Software mittels PC angesteuert, die die Verwendung von unterschiedlichen Gasflaschen an die MFCs voraussetzt, so dass jede Flasche eine eigene Haupt-Gaskomponente besitzt, und als einziges einen Beitrag zur Gesamtmischung des Hauptgases liefert. So waren die Verwendung von vorgemischten ternären

Gasgemischen in einer Flasche und auch die Verwendung von zwei Flaschen identischer Komponenten nicht möglich. Darüber hinaus war der realisierbare Gesamt-Durchfluss und die daraus resultierenden Gaskonzentrationen stark eingeschränkt.

Die MFC-Konfiguration mit den nominalen Massendurchflüssen \dot{N}_{\max} ist Tabelle A.1 zu entnehmen. Die MFCs Nr. 1 – 5 sind die Bestands-MFCs, bei den Geräten Nr. 6 – 8 handelt es sich um Neuanschaffungen mit digitaler Prozessschnittstelle über USB. Bei den neuen MFCs handelt es sich um Geräte des Typs *MF1* von *MKS Instruments*, um die für die Vakuumanwendung entwickelten LabView-Treiber direkt nutzen zu können (vgl. Abschnitt 6.3.2). Die Erweiterung auf acht MFCs ist aufgrund des zur Verfügung stehenden Bauraums im Messrack des Gasmischers gewählt und erfordert Softwareanpassungen, wobei bei dieser Gelegenheit eine Erweiterung des Funktionsumfangs geplant wurde.

MFC	1	2	3	4	5	6	7	8
\dot{N}_{\max} [sccm]	2000	5000	5000	10000	10000	200	200	100
Typ	1179B	1179B	1179B	1179B	1179B	MF1	MF1	MF1
Schnittstelle	5 V	5 V	5 V	5 V	5 V	USB	USB	USB

Tabelle A.1.: Nominale Gasdurchflussangaben für die MFCs des Gasmischers

A.2.2. Grundkonzept der neuen Gasmischer-Software

Eine Neukonzeption des Gasmischers ist auch hinsichtlich Synergieeffekten zwischen den verschiedenen Arbeitsgruppen am IRS vorzunehmen, sodass die neue Software leicht und ohne größeren Schulungsaufwand auch von Studenten verschiedener Arbeitsgruppen genutzt werden kann, um Gasgemische für Charakterisierungs-Anwendungen von Gas-Sensorsystemen unterschiedlicher Art bereitzustellen. Darüber hinaus gilt es eine leichte Erweiterbarkeit für zukünftige Anwendungen zu gewährleisten, falls komplexere Gasgemische oder aber geringere Gaskonzentrationen oder Gasdurchflüsse zu realisieren sind. So ist in der Neukonzeption der Gasmischer-Software zunächst die Grundfunktionalität des alten Gasmischers zu gewährleisten. Von einer Software-Erweiterung wurde aufgrund einer vergleichsweise verzweigten Programmstruktur über mehrere Sub-VIs und der limitierten Möglichkeiten der Gasmischung abgesehen.

Prinzipiell basiert der alte Gasmischer auf der Lösung eines linearen Gleichungssystems durch Anwendung des in LabView integrierten Lösungsmoduls für lineare Gleichungssysteme in Matrix-Notation. Eine Matrix Notation bildet ebenfalls die mathematische Grundlage des neuen Gasmischers. Zur Erstellung des Gleichungssystems werden Verfahren und Standard-Darstellungen der linearen Algebra [66, 271, 272] genutzt und das zu lösende mathematische Problem auf eine Matrixmultiplikation des Typs

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{b} \quad (\text{A.1})$$

transferiert. Hierbei ist \mathbf{A} die Gleichungsmatrix, \mathbf{x} der gesuchte Spaltenvektor mit den MFC-Einstellungen bezüglich des Massendurchflusses und \mathbf{b} das gewünschte Gasgemisch in Massendurchflüssen der einzelnen Gasspezies angegeben. Die Einheiten von \mathbf{x} und \mathbf{b} sind jeweils sccm, während die Matrix \mathbf{A} als einheitenlose Gas-Konzentration definiert ist. Zur Erzeugung der Matrix \mathbf{A} ist zunächst das lineare Gleichungssystem aufzustellen:

$$\begin{aligned} a_{11} \cdot x_1 + \dots + a_{1m} \cdot x_m &= b_1 \\ &\vdots \\ a_{n1} \cdot x_1 + \dots + a_{nm} \cdot x_m &= b_n \end{aligned} \tag{A.2}$$

Die Anordnung von MFC und Gasanteil in die Zeilen und Spalten der ist Gleichung eindeutig definiert. So ist die Anzahl der Einträge von \mathbf{b} über die Anzahl n der verwendeten Gase definiert, während sich die Länge des gesuchten Vektors \mathbf{x} aus der Gesamtzahl m der MFCs ergibt. Somit ergibt sich für die Matrixdarstellung des Gleichungssystems, dass die MFCs in den Spalten angeordnet sein müssen, während die Gasspezies die Zeilen bilden. Die Faktoren a_{ij} sind die Gaskonzentrationen der jeweiligen Gase i , die in der an den MFC j angeschlossenen Gasflasche vorgemischt sind. Dies wird besonders anschaulich bei der Beschränkung auf ein einzelnes Gas i ,

$$a_{i1} \cdot x_1 + \dots + a_{im} \cdot x_m = b_i. \tag{A.3}$$

Zur gesamten Gaszusammensetzung tragen alle MFCs entsprechend ihres eingestellten Durchflusses x_j und der Konzentration des Gases i bei.

Das Ablaufdiagramm der neuentwickelten Gasmischer-Softwarerealisierung ist in Abbildung A.3 dargestellt. Bei der Funktion als Gasmischer ist primär die Hardware anzusteuern, indem die Soll-Massendurchflüsse zunächst gelesen und anschließend mit einem Korrekturfaktor an die Hardware übergeben werden. Der Korrekturfaktor setzt sich aus dem Gaskorrekturfaktor (GKF) und einer thermodynamischen Temperaturkorrektur zusammen. So sind die eingebauten MFCs auf die Verwendung von Stickstoff bezüglich des Massenstroms ausgelegt. Die Bestimmung des Massendurchflusses ist jedoch thermischer Natur und so muss das verwendete Gas berücksichtigt werden. Die Korrekturwerte sind der Anleitung der MF1-MFCs entnommen und als Referenztabelle in der Gasmischer-Software hinterlegt. Durch die Einstellung der MFCs auf Stickstoff und die Verwendung des Gaskorrekturfaktors in der Software besitzt diese eine hohe Flexibilität, da beliebige Gasgemische an den Eingängen der MFCs verwendet werden können, wobei der Benutzer jedoch die GKF für noch nicht archivierte Gase angeben muss, sodass der Gesamt-GKF als Superposition berechnet werden kann. Die Hardwareausgabe berücksichtigt zusätzlich zur Ansteuerung der MFCs mit den Sollwerten auch noch den Betrieb der zusätzlichen Magnetventile. Bei vorhandenem Soll-Durchfluss über 0 % wird das Ventil geöffnet, wobei Sollwerte von unter 1 % abgefangen und auf 0 % gesetzt werden.

Neben der Hardwareausgabe bietet es sich an eine Sicherheitsautomatik hinzuzufügen, die parallel zur Hardwarekommunikation ausgeführt wird und in Abbildung A.4 dargestellt ist. Die Sicherheitsautomatik ist eine zusätzliche Funktionalität zur ursprünglichen Gasmischer-Software, um jederzeit einen definierten Betriebszustand zu gewährleisten. So ist eine Zeitkonstante über das Benutzer-Interface definierbar, die zur Deaktivierung des Gasmischers dient, falls eine anhaltende Abweichung eines MFC-Istwerts vom Sollwert mit 5 % Toleranz über die Zeitkonstante hinaus vorliegt. Die Deaktivierung umfasst das Schreiben aller Sollwerte auf 0 sccm sowie das Schließen aller zusätzlicher Ventile. Diese Deaktivierung ist von besonderer Bedeutung, da mit dem Gasmischer auch ohne persönliche Überwachung Gasgemische ausgegeben werden sollen, die beispielsweise auch Wasserstoff enthalten könnten. So wird verhindert, dass beispielsweise bei Verwendung von

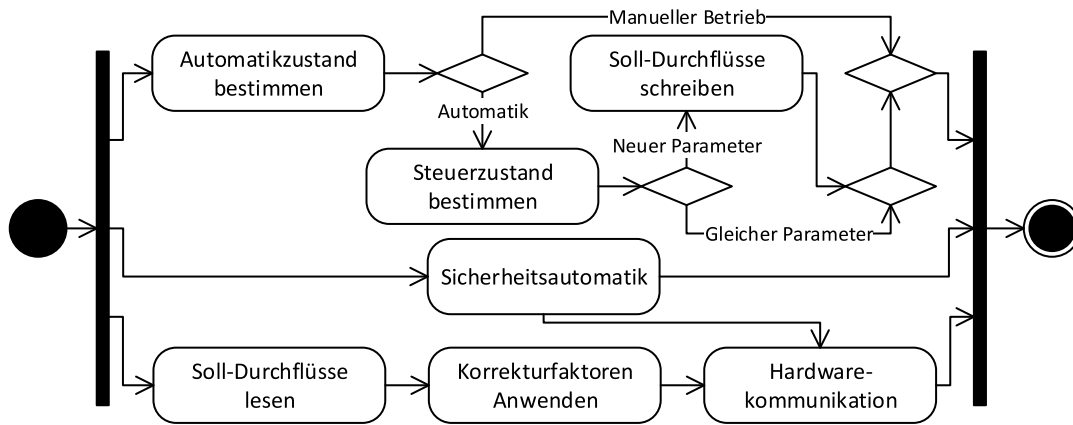


Abbildung A.3.: Übersichtsdiagramm des Gasmischer-Hauptprogramms in UML-Notation

einem Gemisch aus reinem Wasserstoff (H_2) und reinem Stickstoff (N_2) über den Gasmischer bei einer geleerten N_2 -Flasche weiterhin H_2 ausgelassen wird. Neben sicherheitskritischen Anwendungen, wie dem genannten Fallbeispiel, ist es darüber hinaus sinnvoll jegliche Messung bei entleerten Gasflaschen oder einer Hardware-Fehlfunktion zu beenden und den Gasdurchfluss zu stoppen, um einer Verschwendung der Prüfgase vorzubeugen. Hierbei wird die Abschaltung auch auf die Netzwerk-Statusvariablen des Gasmischers geschrieben, sodass angeschlossene LabView-Programme, die von der Verwendung des Gasmischers abhängen benachrichtigt werden können und dieser Fehlerfall somit abgefangen werden kann.

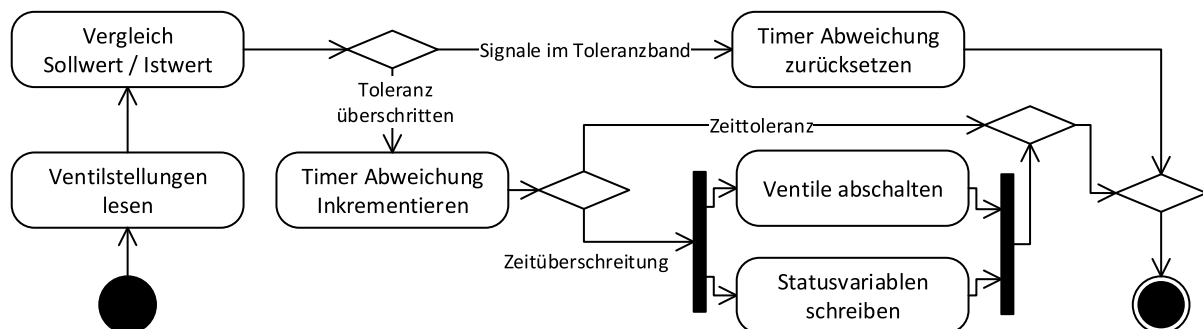


Abbildung A.4.: UML-Diagramm zur Abschaltautomatik der Gasmischer-Software

Ein weiterer paralleler Hauptzweig der Gasmischer-Software (vgl. Abbildung A.3) ist die Automatik. Hier werden verschiedene Gasmischungen über das Interface oder eine Textdatei der Dateieindung .gmf definiert, die von der Automatik angesteuert werden können und in einer Automatik-Tabelle visualisiert sind. Die Definition der Gasmischungen umfasst auch die Änderung bereits bestehender Soll-Gasgemische und lässt sich über das Interface abspeichern. Somit können die .gmf-Dateien sowohl selbst erstellt als auch abgewandelt werden. Neben den verschiedenen Gasgemischen als Tabelle, mit der Angabe der Gasanteile mit den Gasen als Spalte und den Gemischen als Zeile, sind drei zusätzliche Spalten für die Zeitdauer des Gasgemisches, des Gesamtdurchflusses und des Füllgases enthalten. Dieses Füllgas wird verwendet um die Definition der Gasgemische über die Einzelgase mit dem spezifizierten Füllgas auf den Gesamtdurchfluss aufzufüllen. Folglich müssen die Einzelanteile in Summe unterhalb 100 % liegen, sonst ergibt sich bei der Berechnung des Gasgemisches ein Fehler, der über das Interface angezeigt wird. Hinsichtlich der Ansteuerung der Hardware innerhalb der Automatik wird zunächst bestimmt, ob der Automatikmodus vorliegt und anschließend ein Steuerzustand bestimmt. So können einerseits die Gasgemische über die in der

Automatik-Tabelle definierten Zeiten gewechselt werden, andererseits kann alternativ direkt auf das in der Zeile der Automatik-Tabelle spezifizierete Gasgemisch durch eine Netzwerk-ID-Variable gewechselt werden. Somit ergibt sich die Möglichkeit einer Fernsteuerung, bei der über Netzwerkvariablen ein Startpunkt kommuniziert werden muss und die im Folgenden entweder direkt die Gasgemische ansteuern kann oder lediglich die interne Automatik des Gasmischers genutzt wird. Zur Fernsteuerung ist aus Sicherheitsgründen jedoch die vorherige Freischaltung dieser Funktion über das Benutzer-Interface der Gasmischer-Software nötig. Die Gültigkeit der Freischaltung umfasst nur eine einfache Ausführung und ist daher vor jeder Messung durchzuführen.

A.2.3. Flexibilisierung der Gasmischungsberechnung

Die Berechnung eines Gasgemisches wurde im Zuge der Neuprogrammierung der Gasmischer-Software neu konzipiert. So wird eine beliebige Gaszusammensetzung an den Eingangsanschlüssen der MFCs akzeptiert, die im Folgenden zur Berechnung der Sollwerte der jeweiligen MFCs verwendet wird. Hierbei wird der Gesamtdurchfluss vorgegeben sowie die Gaszusammensetzung und ein Füllgas definiert, bei dem es sich idealerweise um ein inertes Gas handeln sollte, da dieses die Gasanteile auf 100 % auffüllt. Hierbei ist es ohne Bedeutung, welche Gase verwendet werden, solange eine Lösung mathematisch möglich ist. So muss das Gleichungssystem aus Gleichungen A.1, A.2 lösbar sein. Hinsichtlich der Bedienung wird eine klare und einfache Benutzerführung gewählt, in dem Beispielsweise MFCs zur Gasmischung auch für einzelne Gasmischungen einer Automatik deaktiviert werden können, um den Gasverbrauch der einzelnen Flaschen steuern zu können. Hierzu bietet es sich an, in lösbaren Grenzen auch Benutzervorgaben für einzelne MFCs zu erlauben. Zu diesem Zweck werden einzelne MFCs (Spalten) aus dem Gleichungssystem in der Matrix \mathbf{A} entfernt und durch 0 ersetzt. Stattdessen wird die Mischung der Sollwertvorgabe des Benutzers \mathbf{b}_B berechnet und vom Gesamtsollwert \mathbf{b}_S abgezogen:

$$\mathbf{b} = \mathbf{b}_S - \mathbf{b}_B \quad (\text{A.4})$$

Der neue Sollwertvektor \mathbf{b} kann im Folgenden zur Lösung des Gleichungssystems A.1 verwendet werden. Um das obere Durchflusslimit für einen manuellen MFC zu bestimmen, das vom Benutzer gewählt werden darf wird der Solldurchfluss durch die Gaszusammensetzung für jedes einzelne Gas geteilt und das Maximum bestimmt. Dieses Vorgehen kann auf mehrere MFCs ausgeweitet und in den Benutzerinterface-Elementen angewandt werden. Neben der Deaktivierung oder manuellen Durchflussvorgabe von MFCs ist auch die Deaktivierung von Gasen möglich. Hierbei wird das Gas ebenso wie das Füllgas behandelt, dieses bedeutet im Detail, dass die Einträge in den Gaszeilen von \mathbf{A} durch 0 ersetzt werden. Hierdurch wird das Gleichungssystem jedoch signifikant verändert, sodass der Gesamtdurchfluss nicht mehr durch das Gleichungssystem korrekt eingestellt werden kann. Die Verwendung mehrerer Füllgase bietet sich jedoch an, falls beispielsweise mehrere Gasflaschen mit Gemischen aus Inertgasen und einer verdünnten Prozessgas-Komponente verwendet werden sollen. So wird beispielsweise die parallele Verwendung von Argon und Helium als inerte Füllgase oder auch Stickstoff möglich, die zum Gesamtdurchfluss beitragen. Um dieses Problem zu lösen muss das Gleichungssystem der Formeln A.1, A.2 um eine Nebenbedingung erweitert werden. Durch Hinzufügen des Gesamtdurchflusses als weiteren Sollwert am Ende von \mathbf{b} und einer Erweiterung der Matrix \mathbf{A} um eine weitere Zeile für den Gesamtgasdurchfluss kann das Gleichungssystem wieder die gewünschten Lösungen generieren. Die hier einzufügenden Werte sind alle mit 1 zu setzen, außer bei deaktivierten MFCs, da jeder MFC mit seinem gesamten Massendurchfluss zum Gesamtmasendurchfluss beiträgt und die Einträge a_{ij} Gaskonzentrationen darstellen.

Der realisierte Programmablauf für die Gasgemischberechnung wird anhand von Abbildung A.5 verdeutlicht. Zunächst werden die ausgewählten Gase und MFCs zur Berechnung ermittelt und die Gleichungsmatrix \mathbf{A} und der Sollwertvektor \mathbf{b} initialisiert. Nach der Bestimmung der manuell konfigurierten Durchflüsse erfolgt die Lösung des Gleichungssystems und anschließend eine Bereichsprüfung. Parallel werden die Elemente der Benutzeroberfläche angepasst und das Gesamtergebnis überprüft. Prinzipiell ist es möglich, dass die Lösung des Gleichungssystems für einen oder mehrere der verwendeten MFCs einen Durchfluss ergibt, der über dem maximalen Nominaldurchfluss liegt. In einem solchen Falle wird der betroffene MFC auf einen manuellen Sollwert entsprechend des Nominaldurchflusses gesetzt und aus der Gleichungsmatrix \mathbf{A} entfernt. Analog wird mit Masendurchflüssen verfahren, die unterhalb von 1% des Nominaldurchflusses liegen. Diese werden aufgrund der Position außerhalb der typischen MFC-Betriebspezifikationen auf einen Sollwert von 0 sccm gesetzt. Hierauf erfolgt die Neuberechnung des Gleichungssystems mit nun veränderten Nebenbedingungen. Werden nach dem Lösungsvorgang alle MFC-Grenzwerte eingehalten, so erfolgt die finale Überprüfung des Lösungsvektors \mathbf{x} durch einfaches Vorwärtseinsetzen in das Gleichungssystem. Der resultierende Sollwertvektor \mathbf{b}' wird mit dem echten Sollwertvektor \mathbf{b} verglichen und eventuelle Abweichungen werden visualisiert. Beträgt die Relativ-Abweichung für jede spezifizierte Gaskomponente unter 0,5%, so wird das Ergebnis zur Anwendung auf die Hardware freigegeben. Dieser Vorgang wird bei der Verwendung einer Automatik-Steuerung bei einem Wechsel der Konfiguration für alle spezifizierten Gasgemische durchgeführt, um einen planmäßigen Betrieb zu ermöglichen. Ist ein Gasgemisch nicht durch den Lösungsalgorithmus automatisch lösbar, so wird das Starten der Automatik verhindert. Der Benutzer kann im Folgenden dieses Gemisch manuell bearbeiten, um durch die Verwendung manueller Sollwerte den Algorithmus zu unterstützen. Durch diese Ergänzungen in der Berechnung und Logik werden auch mathematisch unterbestimmte Problemstellungen mit frei wählbaren Gasdurchflüssen innerhalb des Lösungsraums korrekt nutzbar.

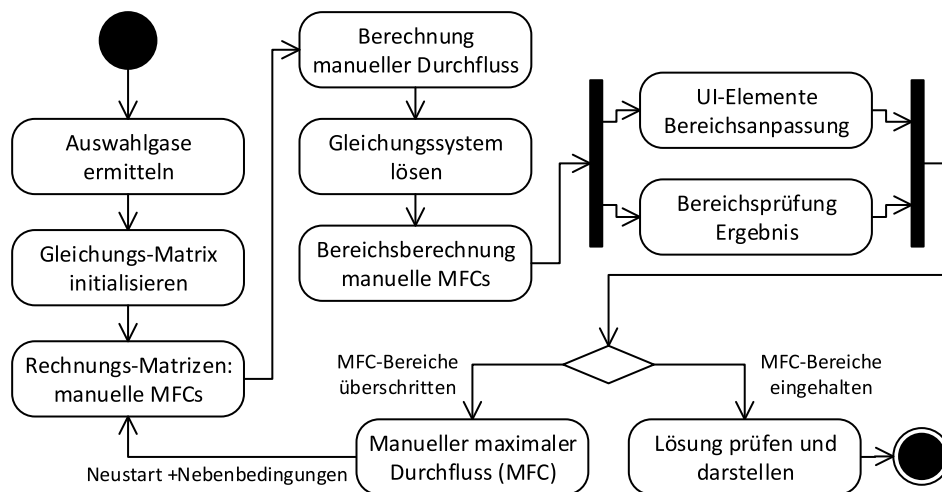


Abbildung A.5.: UML-Diagramm zur Berechnung einer Gasmischung

A.3. Tabellen und Abbildungen

Im Folgenden werden zusätzliche Tabellen und Abbildungen dargestellt, die im Kontext dieser Arbeit entstanden sind. Diese dienen der Erweiterung der Ergebnis- und Datenrepräsentation. Hierbei erfolgt keine weitere Einordnung und Diskussion innerhalb von zusätzlichen Textabschnitten, teilweise finden die hier präsentierten Ergebnisse jedoch Erwähnung im Hauptteil.

S-Notation	Sensor
$VS_{1A}1$	IP-p50
$VS_{1A}2$	IP-p68
$VS_{1B}1$	365C22
$VS_{1B}2$	366B12
$VS_{1B}3$	366C14
$VS_{1B}4$	366A15
$VS_{1B}5$	366B05
$VS_{1B}6$	366D04
$VS_{1B}7$	366C15
$VS_{1C}1$	373A23
$VS_{1C}2$	369A22
$VS_{1C}^{DS}1$	370A18
$VS_{1C}^{DS}2$	370A12
$VS_{1C}^{DS}3$	370B09
$VS_{1C}^{DS}4$	370B19
$VS_{1C}^{DS}5$	370B20
$VS_{1C}^{DS}6$	370A05
$VS_{1C}^{DS}7$	370A06
$VS_{1C}^{DS}8$	370A22
$VS_{2A}1$	381D18
$VS_{2A}^{DS}1$	384A03
$VS_{2A}^{DS}2$	384A04
$VS_{2B}1_r$	P41

S-Notation	Sensor
$VS_{2B}2_r$	P42
$VS_{2B}3$	P43
$VS_{2B}4$	P44
$VS_{3A}^{SW}1$	436B25
$VS_{3A}^{SW}2$	437A01
$VS_{4A}1$	6L1-S1
$VS_{4A}2$	6L1-S4
$VS_{4B}1$	RP1-1
$VS_{4B}2$	RP1-3
$VS_{4B}^{DS}1$	C113
$VS_{4B}^{DS}2$	C144
$VS_{4B}^{DS}3$	C145
$VS_{4B}^{DS}4$	C146
$VS_{4B}^{DS}5$	C147
$VS_{4B}^{DS}6$	C148
$VS_{4B}^{DS}7$	C11
$VS_{4B}^{DS}8$	C91
$VS_{4B}^{DS}9$	C125
$VS_{4B}^{DS}10$	C36
$VS_{4B}^{DS}11$	C37
$VS_{4B}^{DS}12$	C38
$VS_{4B}^{DS}13$	C74
$VS_{4B}^{DS}14$	C42

S-Notation	Sensor
$VS_{4B}^{DS}15$	C43
$VS_{4B}^{DS}16$	C44
$VS_{4B}^{DS}17$	C45
$VS_{4B}^{DS}18$	C46
$VS_{4B}^{DS}19$	C47
$PVD_{1A}1$	F22-5f
$PVD_{1A}2$	F22-11a
$PVD_{2A}^{DS}1$	O1-1c
$PVD_{2B}1$	O1-5c
$PVD_{2B}2$	O1-5d
$PVD_{2B}3$	O1-5a
$PVD_{2B}4$	O1-4f
$PVD_{2B}5$	O1-4g
$PVD_{2B}6$	O1-4e
$PVD_{2B}^{DS}1$	O1-6c
$PVD_{2B}^{DS}2$	O1-6d
$PVD_{2B}^{DS}3$	O1-6a
IJ_11	TIJ44
IJ_21	N5e
IJ_22	N10f
IJ_31	J432
IJ_41	Ink6-1

Tabelle A.2.: Übersicht über die Sensorbezeichnungen

C-Notation	Charge	C-Notation	Charge
VS_{1A}	346	VS_{3A}	436, 437
VS_{1B}	365, 366	VS_{4A}	VSN
VS_{1C}	369, 373	VS_{4B}^{DS}	C
VS_{1C}^{DS}	370 – 372	IJ_1	TIJ
VS_{2A}	380, 381	PVD_1	F22
VS_{2A}^{DS}	384	PVD_2	O1
VS_{2B}	P4		

Tabelle A.3.: Übersicht über die Chargenbezeichnungen

Modul	Größe	Einheit	Kanal 1	Kanal 2	Kanal 3	Kanal 4	Kanal 5	Kanal 6
H_{50}	U_H	mV	2,8152	0,1858	2,3833	2,6345	-9,1340	5,1406
	U_{4L}	mV	9,4218	9,5789	9,0829	9,4214	9,5642	9,7026
	I_H	mA	-0,4970	0,1169	1,2427	0,7144	-0,4900	-0,1700
H_{20}	U_H	mV	-9,5470	-4,8740	2,3758	-1,6660	-5,2870	-0,9040
	U_{4L}	mV	5,5436	5,6038	5,6836	5,2135	5,5548	5,5569
	I_H	mA	-0,0982	0,0540	0,7029	0,1312	0,2286	0,2593
E_{O_2}	U_A	mV	0,5728	0,0447	0,0812	0,0261	0,0861	-0,520
	U_R	mV	1,5686	1,5946	0,2023	1,9461	2,0957	1,2387
	I_S (1 mA)	μ A	-5,3520	-1,8350	-0,0063	-1,2610	-0,6985	2,6156

Tabelle A.4.: Offsets der Laborelektronik aus der linearen Regression

Modul	Größe	Kanal 1	Kanal 2	Kanal 3	Kanal 4	Kanal 5	Kanal 6
H_{50}	U_H	1.617E-2	-4.028E-3	-4.141E-2	-2.392E-2	1.627E-2	5.646E-3
	U_{4L}	5.493E-4	3.052E-5	4.883E-4	5.188E-4	-1.831E-3	1.038E-3
	I_H	-1.892E-3	-1.923E-3	-1.831E-3	-1.892E-3	-1.923E-3	-1.953E-3
H_{20}	U_H	-4.761E-3	-2.441E-3	1.1902E-3	-8.240E-4	-2.655E-3	-4.578E-4
	U_{4L}	-1.862E-3	-1.862E-3	-1.892E-3	-1.740E-3	-1.862E-3	-1.862E-3
	I_H	9.766E-4	-5.493E-4	-7.019E-3	-1.312E-3	-2.289E-3	-2.594E-3
E_{O_2}	U_A	2.869E-3	2.136E-4	3.9673E-4	1.221E-4	4.273E-4	-2.594E-3
	U_R	-7.843E-3	-7.965E-3	-1.007E-3	-9.735E-3	-1.047E-2	-6.195E-3
	I_S	5.341E-3	1.831E-3	0.000E+0	1.251E-3	7.019E-4	-2.625E-3

Tabelle A.5.: FPGA-Offsets der Laborelektronik aus der linearen Regression

Modul	Größe	Kanal 1	Kanal 2	Kanal 3	Kanal 4	Kanal 5	Kanal 6
H_{50}	U_H	1,00237	1,00252	1,00025	0,99878	1,00069	1,00223
	U_{4L}	0,99343	0,99279	0,99434	0,99524	0,99483	0,99350
	I_H	1,00008	1,00050	1,00051	1,00089	1,00028	1,00112
H_{20}	U_H	0,99672	0,99763	0,99632	0,99691	0,99760	0,99632
	U_{4L}	0,99992	0,99890	0,99825	0,99996	1,00097	0,99825
	I_H	0,99663	1,00411	1,00185	1,00805	1,00015	0,99089
E_{O_2}	U_A	1,00137	1,00251	1,00168	1,00106	0,99620	1,00197
	U_R	0,99826	0,99895	0,99753	0,99862	0,99954	0,99860
	I_S	0,98931	0,98956	0,99137	0,99020	1,00210	0,99085

Tabelle A.6.: Korrekturfaktoren der Laborelektronik aus der linearen Regression

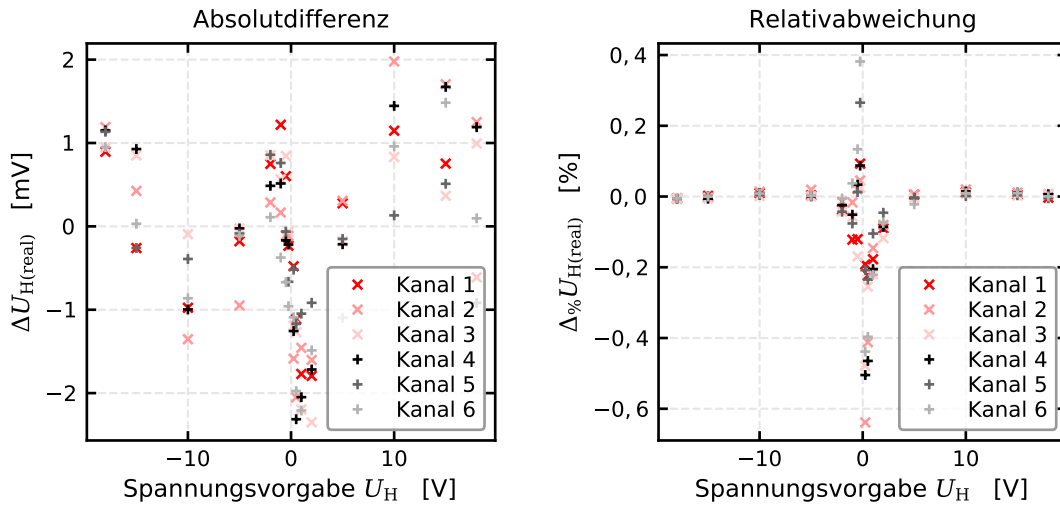


Abbildung A.6.: H_{20} Abweichungen von U_H zum Referenzmessgerät nach der Regressionskorrektur

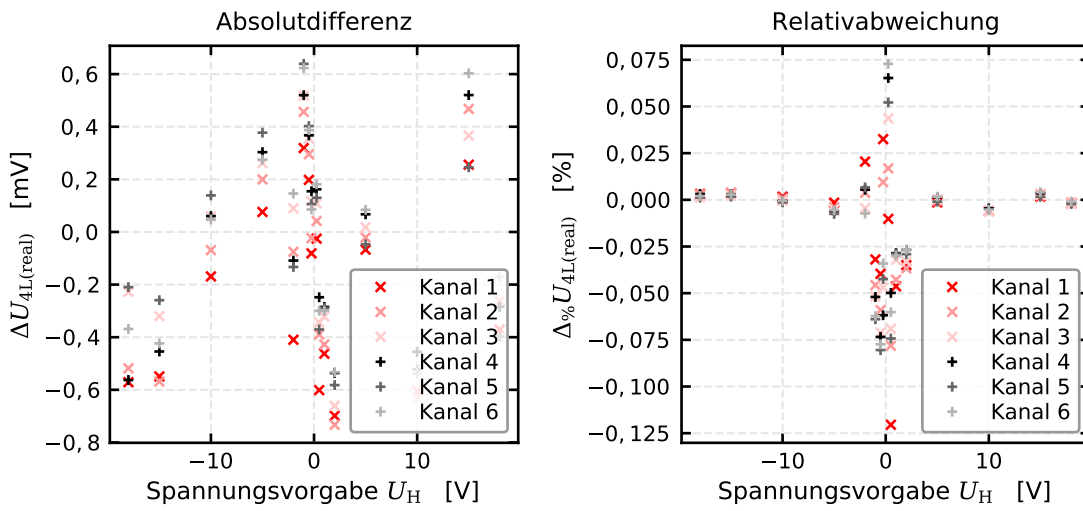


Abbildung A.7.: H_{20} Abweichungen von U_{4L} zum Referenzmessgerät nach der Regressionskorrektur

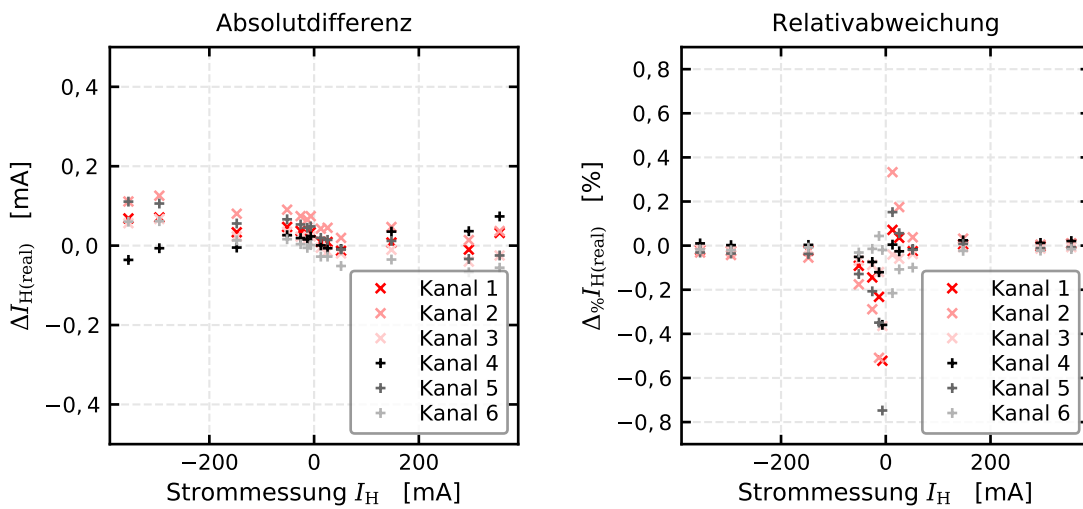


Abbildung A.8.: H_{20} Abweichungen von I_H zum Referenzmessgerät nach der Regressionskorrektur

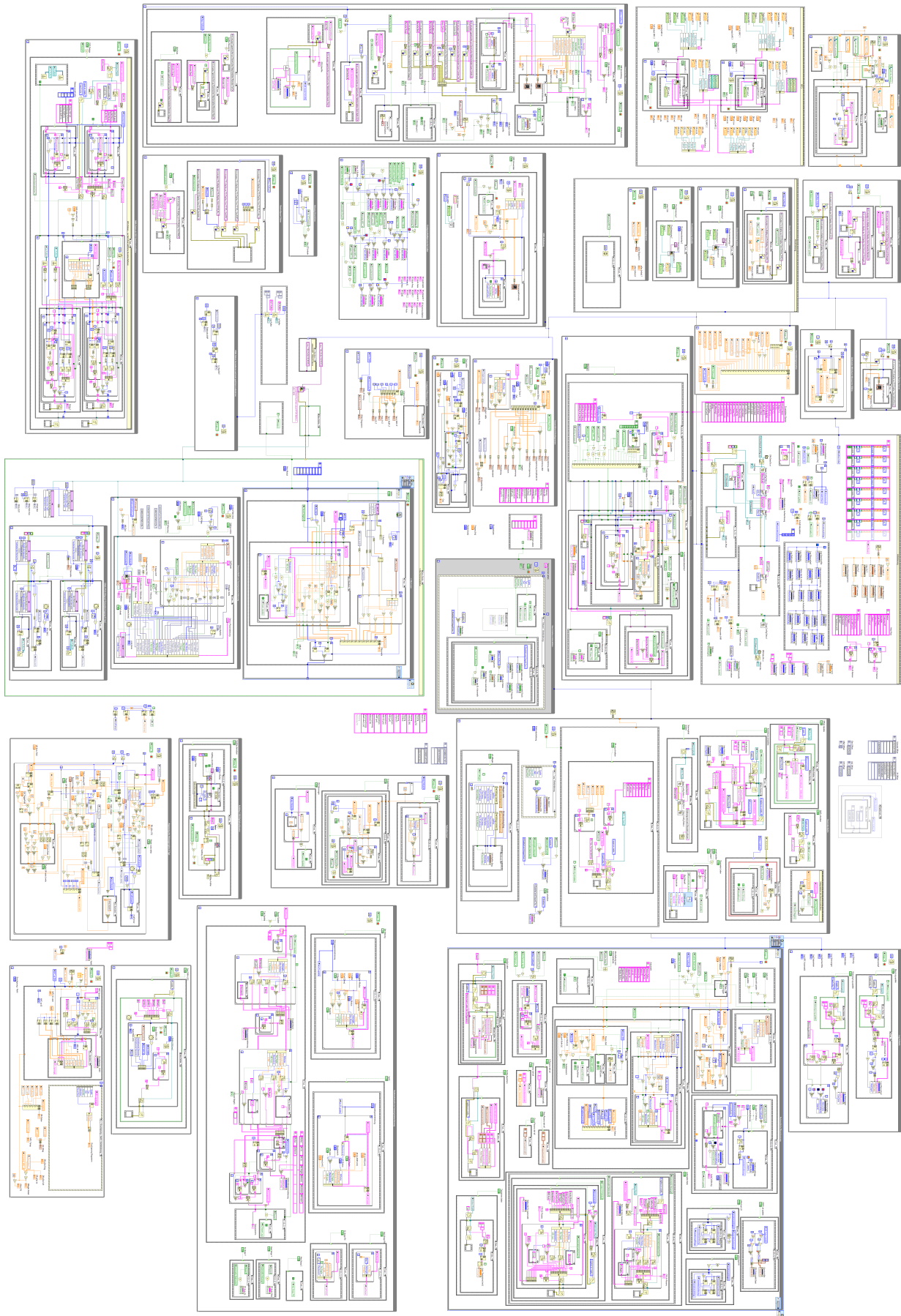


Abbildung A.9.: Das LabView-PC-Programm der modularen Sensorelektronik

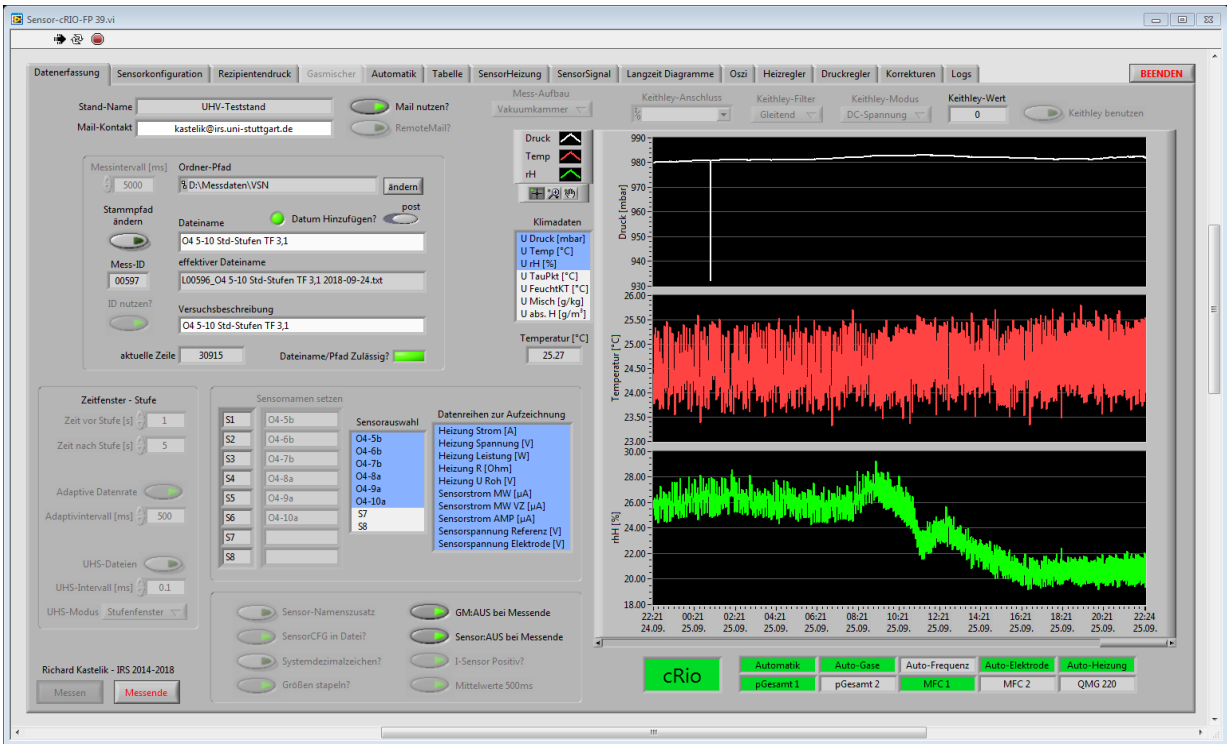


Abbildung A.10.: Mess-Konfigurationsoberfläche des LabView-PC-Programms

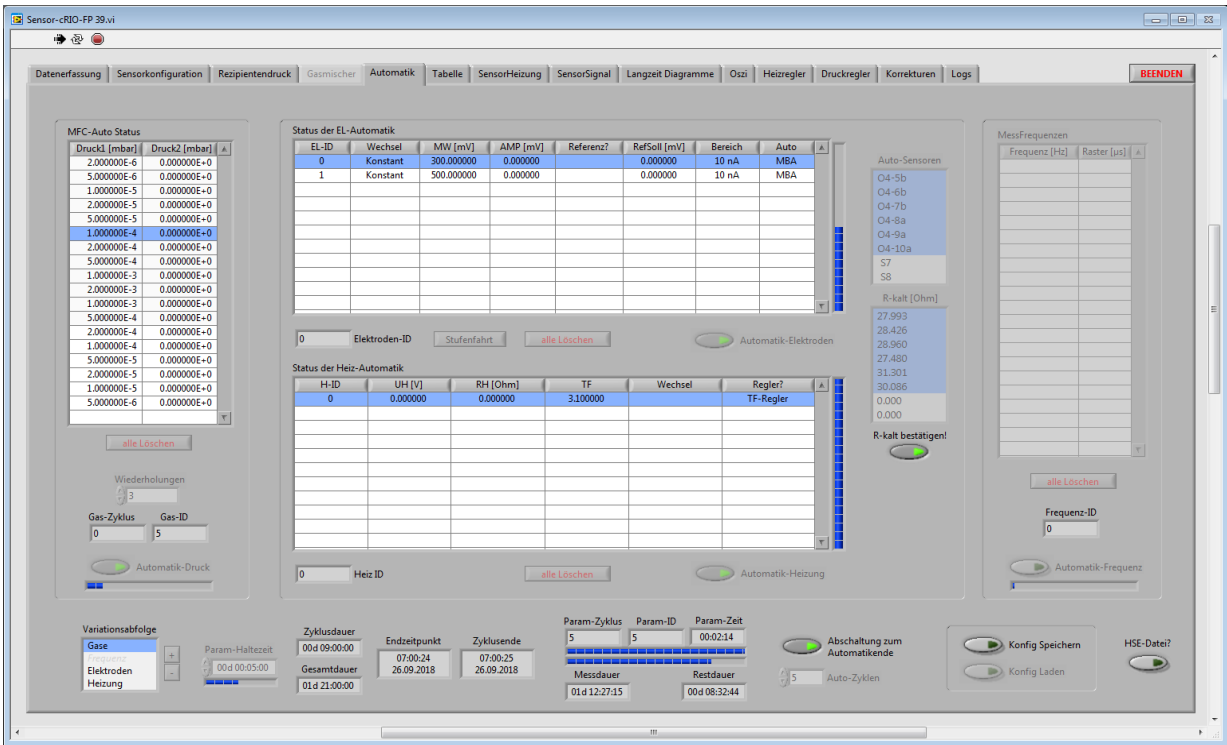


Abbildung A.11.: Automatik-Konfigurationsoberfläche des LabView-PC-Programms

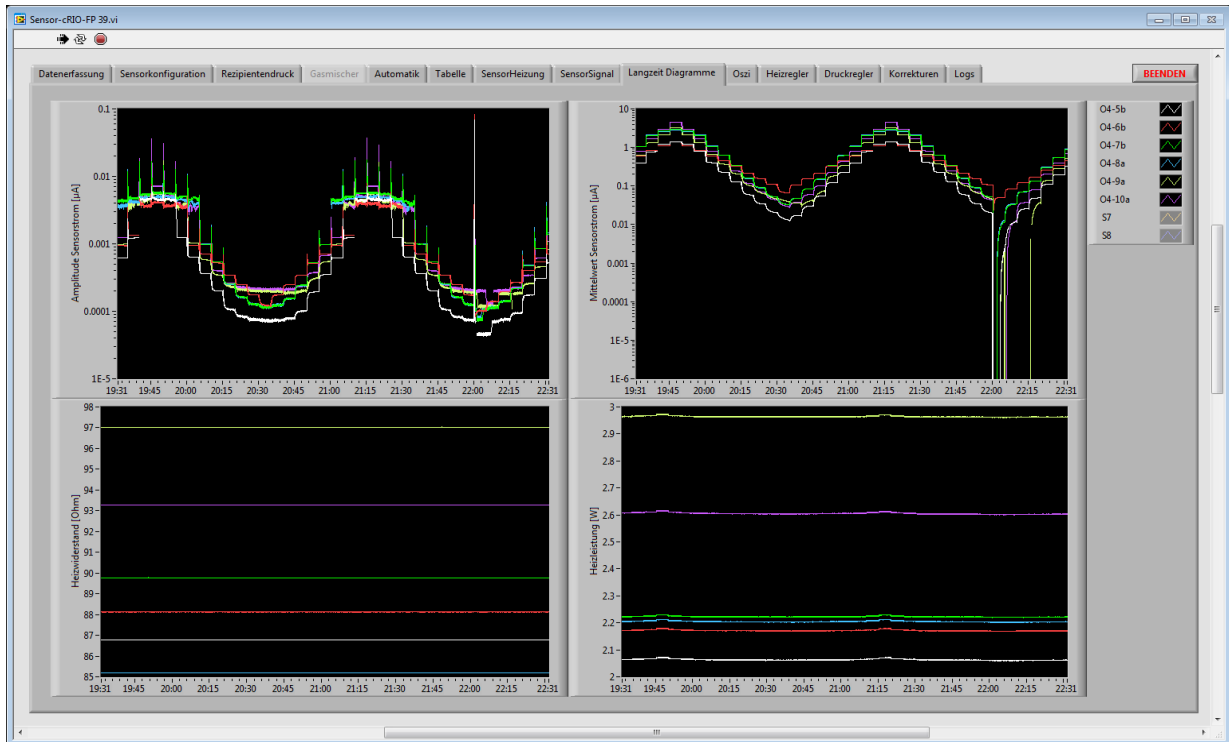


Abbildung A.12.: Online-Diagrammoberfläche des LabView-PC-Programms

Mess-ID	Datum	Versuchsbeschreibung	Sensor 1	Sensor 2	Sensor 3	Sensor 4	Sensor 5	Sensor 6	Sensor 7	Sensor 8
L00577	2018-08-30 20-23	Injekt JSD CV100	J427	J428	J431	J432	J433	J434		
L00578	2018-08-31 00-14	Injekt JSD CV50	J427	J428	J431	J432	J433	J434		
L00579	2018-09-02 10-02	Injekt JSD CV50	J427	J428	J431	J432	J433	J434		
L00580	2018-09-02 10-03	Injekt JSD StdStufen	J427	J428	J431	J432	J433	J434		
L00581	2018-09-03 12-20	Injekt JSD StdStufen	J427	J428	J431	J432	J433	J434		
L00582	2018-09-03 16-33	Injekt JKompl StdStufen	JCV1	JCV2	JCV4	O3-1a	O3-2a	O3-3a		
L00583	2018-09-05 11-22	Injekt JKompl CV100	JCV1	JCV2	JCV4	O3-1a	O3-2a	O3-3a		
L00584	2018-09-06 10-40	Injekt JKompl CV20	JCV1	JCV2	JCV4	O3-1a	O3-2a	O3-3a		
L00585	2018-09-10 09-54	Injekt JKompl StdStufen	JCV1	JCV2	JCV4	O3-1a	O3-2a	O3-3a		
L00586	2018-09-14 15-49	Injekt JKompl StdStufen	O3-4a	O3-5a	O3-6a	O3-7a	O3-8c	O3-9a		
L00587	2018-09-16 01-44	O3 Charge StdStufen	O3-4a	O3-5a	O3-6a	O3-7a	O3-8c	O3-9a		
L00588	2018-09-17 20-53	O3 Rest O4-1a Std-Stufen	O3-3c	O3-6e	O3-8c	O4-1a	O3-10c	O3-11c		
L00589	2018-09-18 19-22	O4 2a-7a Std-Stufen	O4-2a	O4-2a	O4-4a	O4-5a	O4-6a	O4-7a		
L00590	2018-09-19 17-06	O4 2a-7a Std-Stufen	O4-2a	O4-3a	O4-4a	O4-5a	O4-6a	O4-7a		
L00591	2018-09-20 13-11	Widerstand Initialisierung	O4-5b	O4-6b	O4-7b	O4-8a	O4-9a	O4-10a		
L00592	2018-09-20 13-25	O4 5b-7b 8a-10a Std-Stufen	O4-5b	O4-6b	O4-7b	O4-8a	O4-9a	O4-10a		
L00593	2018-09-20 13-31	O4 5b-7b 8a-10a Std-Stufen	O4-5b	O4-6b	O4-7b	O4-8a	O4-9a	O4-10a		
L00594	2018-09-20 14-05	O4 5b-7b 8a-10a Std-Stufen 2. Messungsstart	O4-5b	O4-6b	O4-7b	O4-8a	O4-9a	O4-10a		
L00595	2018-09-21 15-28	O4 Lang 5b-7b 8a-10a Std-Stufen TF 3.1	O4-5b	O4-6b	O4-7b	O4-8a	O4-9a	O4-10a		
L00596	2018-09-24 10-00	O4 5-10 Std-Stufen TF 3.1	O4-5b	O4-6b	O4-7b	O4-8a	O4-9a	O4-10a		

Abbildung A.13.: Protokolloberfläche des LabView-PC-Programms

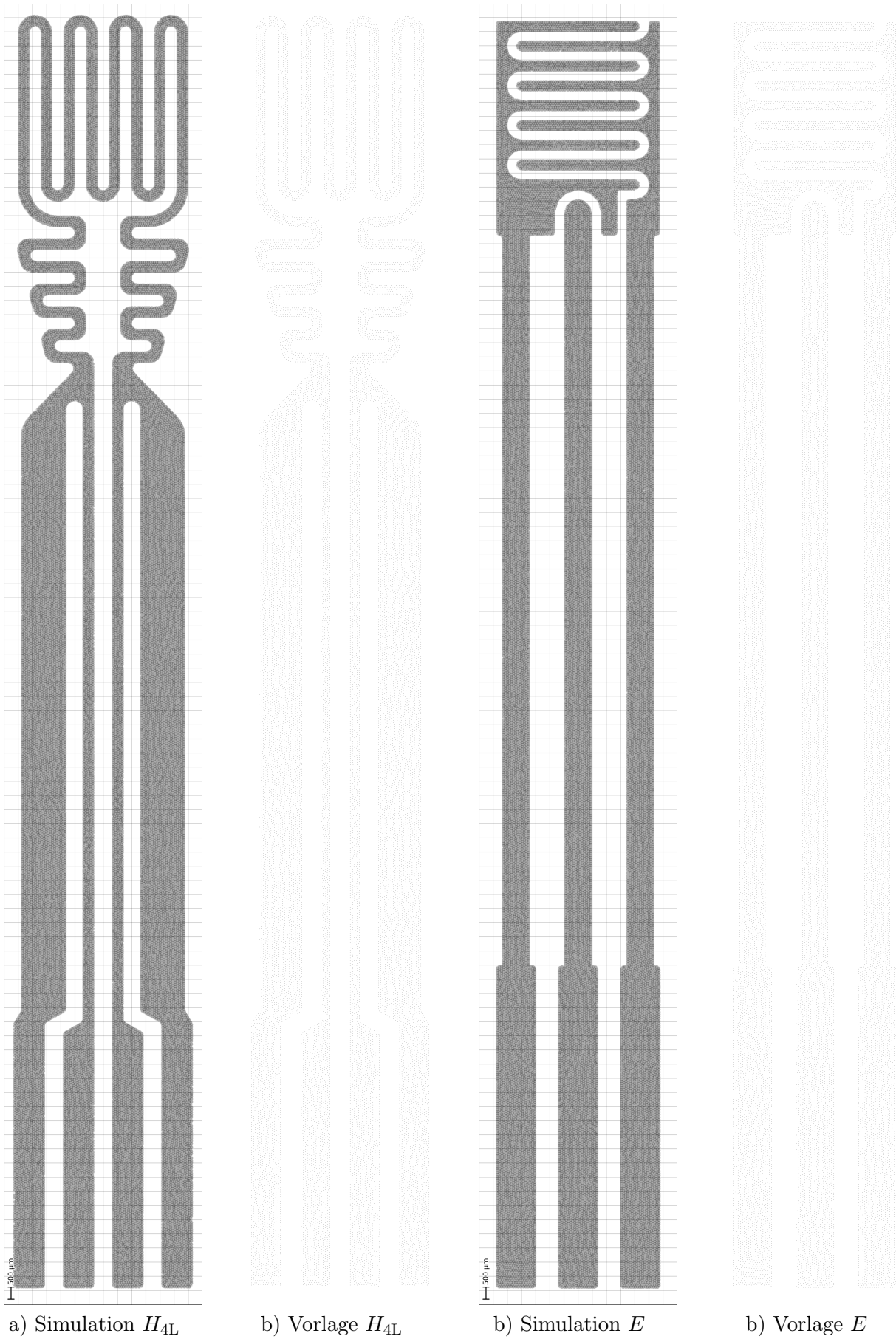


Abbildung A.14.: Ergebnisse im neuentwickelten Druckverfahren der reduzierten Punktdichte

B. Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Raumfahrtsysteme der Universität Stuttgart in der Arbeitsgruppe Gassensorik.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Stefanos Fasoulas für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die Ermöglichung der Bearbeitung dieser interessanten Themenstellung. Zudem fand ich stets eine offene Tür und ein offenes Ohr für all meine Anliegen. In diesem Zuge möchte ich mich für die zahlreichen Diskussionen und das mir entgegengebrachte Vertrauen, zusammen mit der Freiheit die mir gewährt wurde, bedanken.

Ein zusätzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jürgen Wöllenstein für sein Interesse an meiner Arbeit und die Bereitschaft zur Zweitbegutachtung.

Für die wertvolle Unterstützung beim Aufbau der neuen Laborelektronik und die hilfreichen Gespräche zur Signalerfassung möchte ich insbesondere Herrn Manfred Hartling danken. Herrn Karlheinz Schneider möchte ich für die Unterstützung bei der Planung und Fertigung mechanischer Aufbauten danken.

Meinen Laborkollegen Jens Bretschneider, Emil Nathanson, Shahrouz Mardaneh, Melanie Buchert, Christine Schwarzwälder, Jochen Keppler, Harald Helisch, Johannes Martin, Dr. Stefan Belz und Dr. Gisela Detrell möchte ich für die schöne und kurzweilige Zeit auch abseits des Labors danken.

Ein besonderer Dank gilt meinem Kollegen Philip Scherer für die vielen gemeinsamen Diskussionen über Festkörperelektrolytsensoren und deren Fertigung und die gemeinsame Betreuung zahlreicher studentischer Abschlussarbeiten. Für die Unterstützung bei der Sensorüberarbeitung möchte ich Dr. Frank Hammer und besonders Norman Rendler danken. Außerdem möchte ich meinen beiden Nachfolgern Pascal Gröger und Emilio Paz Alpuche für die netten und produktiven Diskussionen und die Fortführung meiner Arbeit meinen Dank aussprechen.

Für die sehr freundliche Aufnahme als Gastwissenschaftler und die gute Zusammenarbeit während der gemeinsamen Forschungsprojekte möchte ich mich beim gesamten Team des Fraunhofer ISE der Arbeitsgruppe "Beschichtungen, Technologien und Systeme" bedanken. Für die Anfertigung zahlreicher REM-Aufnahmen danke ich Volker Kübler vom ISE.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Thomas Kroyer vom ISE für die angenehmen und entspannten Gespräche, die Ermöglichung der ersten Sensormuster im PVD-Verfahren und die später gemeinsam erarbeiteten und eingereichten Projektanträge.

Für die langjährige Unterstützung und die Förderung seit Studenttagen ebenso wie für die Herstellung des Kontakts zum ISE danke ich Peter Hennes.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Jan Thiede für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Zudem möchte ich Dr. Stefan Busch und Dr. Julia Busch für ihr Feedback zu meiner Arbeit danken.

Meiner Verlobten Justine Schauer möchte ich für die fortwährende Rücksicht, stete Unterstützung und das Korrekturlesen dieser Arbeit danken.

Abschließend danke ich meinen Eltern für ihre unermüdliche Unterstützung in allen Lebenslagen.