

Zeitabhängige Signale und Kalibration bei Halbleitergassensensorsystemen

Methoden zur schnellen Konzentrationsmessung
und Zustandserkennung

Inauguraldissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Justus-Liebig-Universität Gießen
Fachbereich Physik

vorgelegt von
Günter Bläser
aus Mayen

Institut für Angewandte Physik
Justus-Liebig-Universität Gießen
April 2000

Dekan:	Prof. Dr. A. Beutelsbacher
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. D. Kohl
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. G. Thummes
Tag der mündlichen Prüfung:	25.5.2000

Für Géraldine

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	5
1.) Einleitung.....	8
2.) Grundlagen.....	13
2.1 Halbleitende Metalloxid-Gassensoren	14
2.1.1 Elektronische Eigenschaften oxidischer Halbleiter.....	14
2.1.2 Adsorptions- und Desorptionsprozesse auf der Sensoroberfläche	16
2.1.3 Katalysatoren	24
2.1.4 Polykristalline Schichten.....	24
2.2 Signalverarbeitung	28
2.2.1 Verfahren zur modellfreien Approximation nichtlinearer Funktionen.....	28
2.2.2 Beschreibung des Übertragungsverhaltens von Sensoren	31
2.2.3 Evolutionsstrategien zur Parameteroptimierung	35
2.2.4 Anforderungen an Systeme, Gassensorik in sicherheitsrelevanten Anwendungen.....	36
3.) Experimentelles.....	38
3.1 SnO₂-Dickschichtsensoren	39
3.1.1 SnO ₂ -Dickschicht ohne Zusätze auf Interdigitalstruktur.....	39
3.1.2 SnO ₂ -Dickschichten mit Pd	39
3.1.3 SnO ₂ -Dickschicht mit HMDS-Beschichtung	40
3.1.4 Sensoren TGS 812, 813, 830 und 832 von Taguchi.....	40
3.2 Messung der statischen und dynamischen Leitwerteigenschaften der Gassensoren	41
3.2.1 Computergesteuerte Gasmischanlage	41
3.2.2 Meßverfahren.....	41
3.2.3 Meßablauf	43
3.3 Sensoreinsatz in realer Umgebung zur Schwelbranderkennung.....	44
3.3.1 Einführung in die Schwelbrandproblematik	44
3.3.2 Gasemissionen aus heißer Kohle	44
3.3.3 Gassensormeldeinheit.....	45
3.3.4 Feldversuche in einer Bekohlungsanlage	45
4.) Ergebnisse.....	48
4.1 SnO₂-Dickschichten bei Angeboten von CO, H₂ und organischen Lösungsmitteln.....	49
4.1.1 Temperaturabhängige Untersuchungen.....	49
4.1.2 Konzentrationsabhängigkeit der Leitwertänderungen.....	50
4.1.3 Zeitabhängigkeit der Leitwertänderungen	56
4.1.4 Parameterstreuungen, zeitliche Stabilität der Sensorparameter	59
4.2 Leitwerte von SnO₂-Dickschichten bei Dauerbetrieb in einer Bekohlungsanlage	61
4.2.1 Leitwerte bei Normalbetrieb der Anlage.....	61
4.2.2 Leitwerte bei Versuchsschwelbränden.....	61
4.2.3 Leitwerte bei offenen Versuchsbränden.....	62
4.2.4 Leitwerte bei Vulkanisierarbeiten	62

5.) Diskussion	63
5.1 Verarbeitung statischer Sensorsignale zur Konzentrationsbestimmung bei Gasgemischen	64
5.1.1 Diskussion des Langmuirschen Adsorptionsmodells bei Angeboten organischer Lösungsmittel	64
5.1.2 Mehrensensordsysteme zur selektiven Konzentrationsbestimmung (statisch).....	66
5.2 Auftreten transienter Anzeigefehler in der Multisensorik	72
5.3 Verarbeitung zeitabhängiger Gassensorsignale	74
5.3.1 Signalverarbeitung für definierte Anfangsbedingungen	75
5.3.2 Kontinuierliche Rekonstruktion von Gaskonzentrationen	77
5.3.3 Visualisierung und Optimierung dynamischer Eigenschaften neuronaler Netze.....	82
5.4 Verfahren zur schnellen (Re-) Kalibration von Gassensorsystemen	91
5.4.1 Parameterstreuungen bei Halbleiter-Gassensoren	91
5.4.2 Darstellung bisheriger Ansätze zur (Re-) Kalibration von Multisensorsystemen.....	91
5.4.3 neuer Ansatz zur Kombination von Sensorparametern mit neuronalen Netzen	94
5.5 Mustererkennung bei zeitabhängigen Gassensorsignalen zur Schwelbranderkennung.....	96
5.5.1 Aufgabenstellung.....	96
5.5.2 Verfahren.....	97
5.5.3 Ergebnisse.....	101
Literatur.....	104
Abbildungen	109

Zusammenfassung

Halbleitergassensoren weisen hohe Empfindlichkeiten auf eine Vielzahl von reduzierenden und oxidierenden Gasen auf. Die Entwicklung von Halbleitergassensor-Systemen insbesondere für Bereiche mit schnellen zeitlichen Variationen der Gaskonzentrationen setzt eine Beschreibung der nichtlinearen dynamischen Sensoreigenschaften voraus. Oftmals existieren für diese Komponenten jedoch keine geeigneten mathematische oder physikalische Modelle.

Darüber hinaus zeigen diese Sensoren große Streuungen in den Empfindlichkeiten und Zeitkonstanten innerhalb einer Typenreihe. Dies erforderte bislang umfangreiche Kalibrationsmessungen an jedem Einzelsensor eines Systems. Zeitliche Instabilitäten in den Parametern erforderten zusätzlich eine Wiederholung der Kalibration in bestimmten Zeitabständen.

In dieser Arbeit wurden Verfahren zur Reduktion transienter Anzeigefehler bei der Bestimmung zeitlich variierender Gaskonzentrationen mit Ein- und Mehrsensoren sowie zur schnellen (Re-) Kalibration derartiger Sensorsysteme entwickelt.

Zum Einsatz von Halbleitergassensoren wird neben der Auswertung einfacher direkter Meßgrößen (z.B. Leitwerte) auch die Auswertung abgeleiteter Größen und deren zeitlicher Verlauf untersucht. Zur Abschätzung der Zuverlässigkeit von Verfahren der Signalmusteranalyse vor allem bei der Gefahrzustandserkennung ist eine Quantifizierung der Erkennungs- und Fehlklassifizierungssicherheit notwendig.

Zur Optimierung von Auswerteverfahren nach einer komplexen Zielfunktion sind hierzu evolutionsstrategische Verfahren zur Anpassung eines Neuro-Klassifikators an einer Beispielanwendung untersucht worden.

Es wurden zeitabhängige Leitwertmessungen an kommerziellen SnO₂-Dickschichtsensoren unterschiedlicher Präparation und Betriebstemperatur bei Angeboten von reduzierenden Gasen (Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Benzol, 2-Butanon und n-Hexan) vorgenommen.

Die Sensoren zeigen hohe Empfindlichkeiten auf diese Gase im Konzentrationsbereich der Maximalen-Arbeitsplatz-Konzentration (MAK) bzw. Technischen-Richt-Konzentration (TRK). Eine selektive Erkennung einzelner Komponenten in Gasgemischen ist über die Anordnung dieser Sensoren zu Sensorarrays bei geeigneter Signalverarbeitung möglich.

Werden dabei zeitliche Effekte vernachlässigt, können bei Konzentrationswechseln transiente Anzeigefehler infolge unterschied-

Halbleitergassensoren

*nichtlineare
Sensordynamik*

Parameterstreuungen

*transiente
Anzeigefehler*

schnelle Kalibration

Signalmusteranalyse

*Evolutionsstrategien
Neuro-Klassifikator*

licher dynamischer Eigenschaften der Einzelsensoren auftreten. Zwei Ansätze sind untersucht worden, neuronale Netze anhand von Trainingsbeispielen das dynamische Verhalten von Sensorsystemen erlernen zu lassen und sie in eine Signalverarbeitung zu integrieren.

Im ersten Verfahren erlernen die neuronalen Netze anhand des aktuellen und einer Reihe zurückliegender Leitwerte, die gegenwärtigen Gaskonzentrationen direkt auszugeben (inverser Filter). Dies führt zur einer sehr schnellen und präzisen Anzeige. So konnte bei Angeboten von organischen Lösungsmitteln die Gaskonzentration innerhalb von wenigen Sekunden korrekt angezeigt werden, obwohl die Gassensoren Zeitkonstanten von mehr als 10 min. aufwiesen. Die notwendigen Messungen für die Trainingsdaten sind dabei sehr umfangreich, gleiches gilt für eine Prüfung des Netzes auf mögliche Artefakte. Zusätzlich macht der Austausch eines Sensors in einem Mehrsensorsystem die Wiederholung der kompletten Kalibrationsmessungen mit dem System und anschließendes Netztraining erforderlich.

Im zweiten Verfahren lernten die neuronalen Netze durch Eingabe der aktuellen und einer Reihe zurückliegender Gaskonzentrationen den aktuellen Sensorleitwert zu berechnen und so die dynamischen Sensoreigenschaften zu approximieren. Diese Netze wurden in ein Parameterschätzverfahren zur Konzentrationsbestimmung integriert. Im Falle von Ein- oder Mehrsensorsystemen wird dann bei jeder neuen Leitwertmessung eine iterative Konzentrationsschätzung vorgenommen. Die aus der Schätzung berechneten Leitwerte werden mit den gemessenen verglichen und aus dem Fehler die Schätzung verbessert. Die Prozedur wird wiederholt, bis eine vorgegebene Fehlerschranke unterschritten wird. Vorteil dieses Verfahrens ist, daß beim Austausch eines Sensors auch nur ein korrespondierendes Netz in der Signalverarbeitung ausgetauscht werden muß. Eine Nachkalibration des Gesamtsystems ist nicht erforderlich.

Die neuronalen Netze verhalten sich in beiden Verfahren wie diskrete FIR (Finite-Impulse-Response)-Filter. Zur Detektion und Charakterisierung von Anzeigeartefakten wurden Kennlinien und Bode-Diagramme erstellt sowie Fehlerkorrelationsmethoden zur Validierung nichtlinearer dynamischer Modelle angewandt.

Das Training neuronaler Netze mit den Leitwertdaten mehrerer Sensoren eines Typs bei zusätzlicher Eingabe individueller, leicht meßbarer Parameter der Einzelsensoren (Empfindlichkeiten, Zeitkonstanten) ist untersucht worden. Diese Netze konnten dabei das Verhalten eines ganzen Sensortyps erlernen, die Anpassung auf einen Einzelsensor erfolgt dabei durch die Messung und Eingabe der leicht meßbaren Parameter. Dieses Verfahren kann dadurch die (Nach-)Kalibration von Sensoren und Systemen erheblich verkürzen und ein anschließendes Netztraining einsparen.

neuronale Netze

inverse Sensorfilterung

*direkte
Sensorapproximation*

Parameterschätzung

*iterative Bestimmung
von Konzentrationen*

FIR-Filter

*Bode-Diagramme
Fehlerkorrelations-
methoden*

*parametrisierte neuro-
nale Netze*

schnelle Kalibration

So ließ sich bei der kontinuierlichen Messung von Benzol eine 9 stündige Kalibrationsmessung mit variierenden, zufälligen Gas-konzentrationen auf eine ca. 10 min. Einzelmessung für die Sen-sorparameter (Empfindlichkeit auf 18 ppm Benzol, 2 Zeitkon-stanten) beschränken.

Zur Messung von Einzelkonzentrationen in CO/H₂-Gemischen mit einem Zweisensorsystem konnte ein Meßprogramm mit 25 Ein-zelgemischen (Meßdauer ca. 15 Stunden) mit nachfolgendem Netztraining auf zwei kurze Einzelmessungen für die Sensorpara-meter (Empfindlichkeit auf CO und H₂ bei jeweils 20 ppm) redu-ziert werden.

Anhand von Leitwertmessungen an SnO₂-Sensoren in der Be-koohlungsanlage des Braunkohlen-Kraftwerks Niederaußem der RWE AG wurden Mustererkennungsverfahren zur sicheren De-tektion von Braunkohle-Schwelbränden mit nur einem Sensor bei gleichzeitiger Falschalarmsicherheit untersucht. Es lagen Daten bei Normalbetrieb der Anlage, bei 6 künstlichen Braunkohle-Schwelbränden sowie anderen Testbränden vor.

Bei den Verfahren wurden Merkmale (relative Signaländerungen bzw. Signalspektren) aus zeitlich gefensterten Sensorsignalen ei-nes Zeitraums von 32 min. berechnet und in einen Merkmalsvek-tor übersetzt. Die Branderkennung sollte über eine Klassifikation der Merkmalsvektoren mit neuronalen Netzen erreicht werden.

Die Quantifizierung einer Falschalarmrate wurde anhand von Be-trachtungen zur statistischen Verteilung der Merkmalsausprägun-gen im Nicht-Brandfall vorgenommen. Die Adaptierung des Neu-ro-Klassifikators nach der komplexen Zielfunktion erfolgte durch den Einsatz evolutionsstrategischer Verfahren.

Mustererkennung

*Braunkohle-
Schwelbrand*

Merkmalsvektoren

1.) Einleitung

Bereits in den fünfziger Jahren wurde eine Abhängigkeit des elektrischen Leitwerts halbleitender Substanzen von der umgebenden Gasatmosphäre beobachtet [Bra 53], [Mor 55]. Da die Ergebnisse infolge von Oxidationsprozessen an den verwendeten Materialien (z.B. Ge) nur schwer reproduzierbar waren, ist eine Sensorentwicklung mit dem Ziel einer Gaskdetektion zunächst nicht erfolgt.

Erst zu Beginn der siebziger Jahre erschienen erste kommerzielle Gassensoren, welche auf dem chemisch stabilen SnO₂ basierten [Tag 71]. Dieses zur Zeit verbreitetste Halbleiter-Sensormaterial weist wie die übrigen oxidischen Halbleitermaterialien einzelne Gase nicht spezifisch nach, sondern zeigt praktisch zu allen oxidierenden oder reduzierenden Komponenten Querempfindlichkeiten, welche sich in gewissen Grenzen durch Verwendung von Katalysatoren oder der Wahl von Betriebstemperaturen beeinflussen lassen. Sie sind im Vergleich zu anderen Sensortypen, z.B. elektrochemische Zellen, einfach herzustellen, vergleichsweise preiswert und besitzen praktisch eine unbegrenzte Lebensdauer.

Bei der Entwicklung von Gassensoren mit Halbleitersensoren sind in erster Linie **Selektivität**, d.h. die Empfindlichkeit des Systems auf ein zu messendes Zielgas bei gleichzeitiger Unempfindlichkeit auf eventuell vorhandene Hintergrundgase

Kalibration, d.h. das Verfahren zur Einmessung des Systems anhand von definierten Prüfgasangeboten (Konzentration und zeitlicher Verlauf der Gasexposition) sowie

zeitabhängiges dynamisches Verhalten im Nichtgleichgewichtsfall, d.h. die Anzeige bei zeitlichen Variationen einer oder mehrerer Gaskomponenten

zu untersuchen.

Hinsichtlich der Selektivität sind solche Sensorelemente wünschenswert, welche ausschließlich auf ein zu messendes Zielgas mit einer Änderung des elektrischen Leitwertes reagieren, während sonstige anwesende Gaskomponenten keinen Effekt auf diesen hätten. Yamazoe, Kurokawa und Seiyama experimentierten hierzu bereits 1973 mit der Aufbringung von Katalysatoren auf die gassensitive Sensorschicht zur Beeinflussung von Empfindlichkeit und Selektivität der Sensoren [Yam 73].

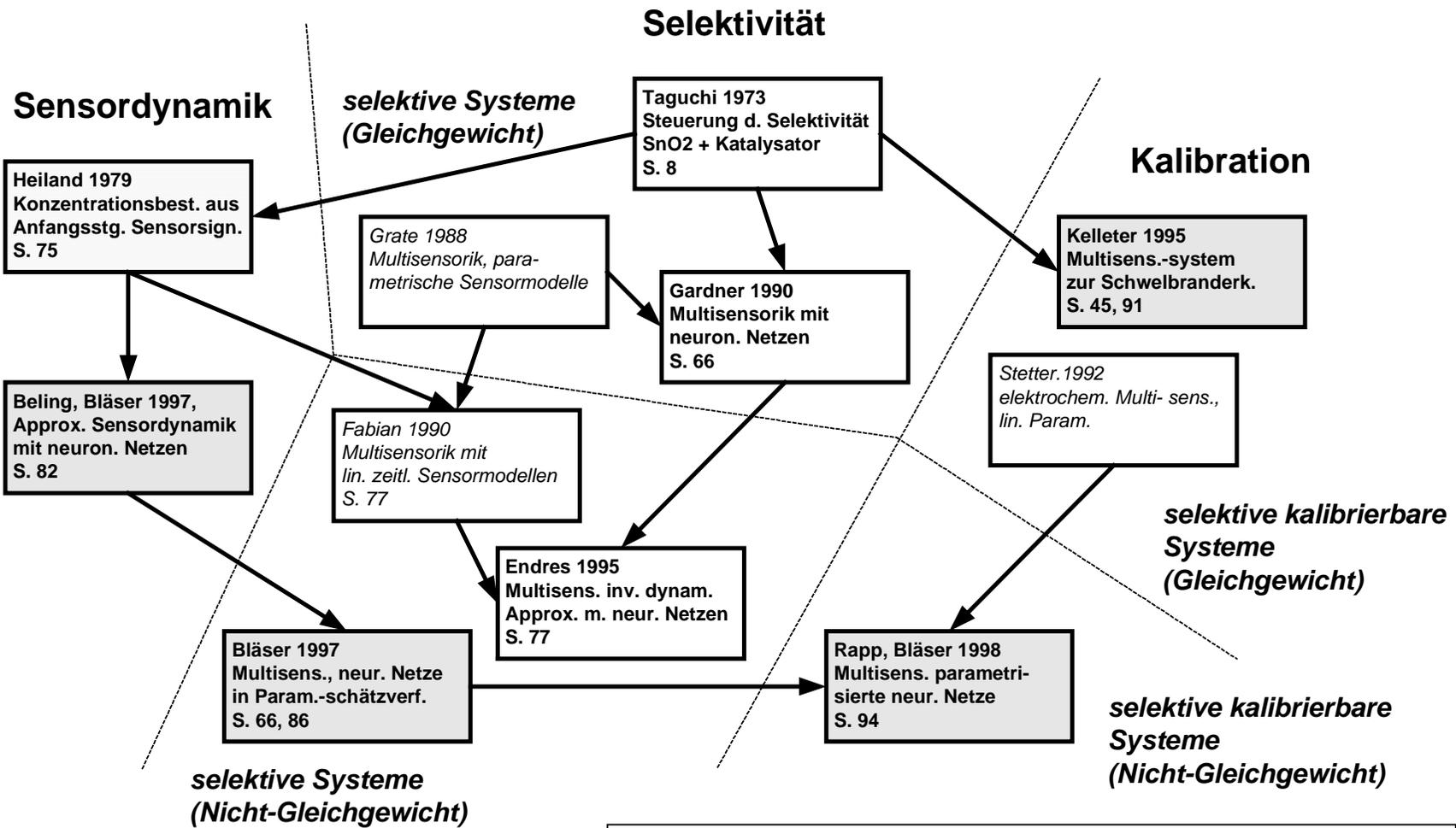
Da sich mit dem präparativen Ansatz nicht in allen Fällen ausreichende Selektivitäten erzielen lassen, entstand die Idee der sogenannten Multisensorik. Hier werden mehrere teilselektive Sensoren unterschiedlichen Typs zu einem Sensorarray zusammengefaßt. In diesem besitzen zwar noch alle Sensoren Querempfindlichkeiten zu den anwesenden Gasen, allerdings differieren diese Querempfindlichkeiten bei jedem Typ, so daß sich die Einzelsignale geeignet miteinander verrechnen lassen, um die Konzentrationen der Gaskomponenten zu bestimmen. Grate et al wandten hierzu eine nichtlineare parametrische Modellierung der Einzelsensoren eines Arrays an [Gra 88].

Leider lassen sich bei Halbleitersensoren infolge komplexer chemischer und elektronischer Vorgänge auf der Sensoroberfläche und im Halbleiter oft keine handhabbare Signalmodelle finden. Gardner setzte 1990 erstmals neuronale Netze als modellfreies Verfahren ein, um die Querempfindlichkeiten der SnO₂-Einzelsensoren in einem Multisensorarray zu kompensieren. Dabei trainierte er die Netze anhand eines aufgenommenen Kalibrationsdatensatzes, welcher die Signaländerungen der Einzelsensoren bei verschiedenen Gasangeboten enthält, aus den Signaländerungen die zugehörigen Gaskonzentrationen zu be-

rechnen. Die neuronalen Netze werden also zur Invertierung einer Kalibrationstabelle eingesetzt.

Tabelle 1:

Forschung, Entwicklung	Fortschritt
Leitwertmessungen an HL in variierender Gasatmosphäre Brattain, [Bra 53], Morrison [Mor 55]	Entdeckung der Leitwertabhängigkeit bei HL von der Zusammensetzung der Gasumgebung
halbleitendes Metalloxid (SnO_2) zur Messung von reduz. Gasen in Luft N. Taguchi, [Tag 71]	erste kommerzielle Halbleitergassensoren
Aufbringung von Katalysatoren auf gas-sensitive Sensorschicht Yamazoe, Kurokawa, Seiyama, [Yam 73]	Beeinflussung von Empfindlichkeit und Selektivität der Sensoren
Anfangssteigung des Sensorsignals zur Konzentrationsbestimmung Heiland, [Hei 79]	schnelle Messung, halbe Sekunde bei definierten Anfangsbedingungen möglich
Multisensorik, nichtlineare parametrische Modellierung, statisch Grate, [Gra 88]	Selektivität durch Verrechnung der nichtselektiven Einzelsensoren
Lineare Modellierung der Signaldynamik bei Multisensoren Fabian, [Fab 90]	Reduzierung transienter Anzeigefehler linearer Systeme bei definierten Anfangsbedingungen
Einsatz neuronaler Netze in der Multisensorik, statisch Gardner, [Gar 90]	modellfreie Approximation zur Konzentrationsberechnung
Einsatz neuronaler Netze in der Gassensorik für zeitabhängige Sensorsignale Endres, [End 95], Bläser, [Bla 95]	Anzeigebeschleunigung Reduzierung transienter Anzeigefehler
Gassensormeldeinheit (GSME) Kelleter, [Kel 96]	erstes Multi-Gassensorsystem mit HL-Sensoren im industriellen Einsatz
parametrisierte neuronale Netze zur Verkürzung der Rekalibrationszeit Bläser [Bla 97]	Verkürzung der Kalibrationsdauer von Multisensorsystemen kein Neutraining bei neuron. Netzen notwendig



Legende

fett: Beiträge aus dem Bereich oxidischer Halbleitersensoren

kuriv: Untersuchungen außerhalb dieses Bereichs

grau unterlegt: Arbeiten am IAP Uni Giessen

die Pfeile kennzeichnen logische Abhängigkeiten und Entwicklungsrichtungen zu den einzelnen Verfahren

Diese Systeme erforderten jedoch, daß sich die verwendeten Sensoren im Gleichgewichtszustand befanden, also die Signalendwerte der Einzelsensoren nach Gaswechseln abgewartet werden mußten. Das war erforderlich, da in den Verfahren keine zeitliche Behandlung der Signaländerungen der Einzelsensoren erfolgte. Da das Erreichen des Signalendwerts abhängig von Sensortypen und Betriebsweise (z.B. Temperatur) zwischen wenigen Sekunden und einigen Minuten liegen kann, können bei Konzentrationswechseln sogenannte transiente Anzeigefehler infolge unterschiedlicher Zeitkonstanten der Einzelsensoren im Sensorsystem auftreten. Für den kontinuierlichen Betrieb von Sensorsystemen ist daher in den meisten Fällen eine Behandlung der dynamischen Sensoreigenschaften erforderlich.

Heiland untersuchte 1979 die Möglichkeit einer Endwertvorhersage aus der Anfangssteigung des Sensorsignals zur Konzentrationsbestimmung [Hei 79]. Für den speziellen Fall der Messung von Alkohol in Umgebungsluft gelang ihm ein schnelles Meßverfahren, welches innerhalb einer halben Sekunde bei definierten Anfangsbedingungen die Gaskonzentration anzeigte.

Ebenfalls für definierte Anfangsbedingungen entwickelte Fabian [Fab 90] ein Multisensorsystem, welchem eine lineare Modellierung der Signaldynamik bei elektrochemischen Gassensoren zugrunde lag. Hierdurch ließen sich die beschriebenen transienten Anzeigefehler linearer Systeme reduzieren.

Bläser [Bla 95] und Endres [End 95] erweiterten 1995 die Entwicklung Gardners auf zeitlich veränderliche SnO_2 -Sensorsignale indem sie die neuronalen Netze nicht nur mit den Gleichgewichts- sondern auch mit Übergangswerten trainierten. Neben der Reduktion transienter Fehler war auch die Anzeigebeschleunigung von Interesse. So konnten die Systeme in einer Laboranwendung bereits nach wenigen Sekunden genaue Konzentrationsanzeigen vornehmen, obwohl die Anstiegszeiten der Sensoren im Bereich mehrerer Sekunden lag.

Diese Verfahren weisen eine Reihe von Vorteilen auf:

sie erlauben eine sehr schnelle und genaue Anzeige

eine analytische Modellierung des Sensorverhaltens ist nicht notwendig (selbstlernendes Verfahren)

Diesen stehen die folgenden Nachteile gegenüber:

notwendige Messungen für Trainingsdaten des Netzes sind sehr umfangreich

eine Prüfung des Netzes auf mögliche Artefakte in der Anzeige erfordert bislang umfangreiche Testmessungen

Diese aufgeführten Nachteile sind für die Praxis schwerwiegend, da schon innerhalb eines Sensortyps bei den Einzelsensoren sehr große Streuungen hinsichtlich ihrer Empfindlichkeiten und dynamischen Eigenschaften auftreten. Derartige Streuungen werden bei allen Herstellern von Halbleitergassensoren beobachtet und gehen zum Teil auf einen nicht genügend beherrschten Herstellungsprozeß zurück. Weiterhin zeigen die Sensorparameter oft eine zeitliche Drift, die eine ähnliche Prozedur für die Rekalibration erfordern würde. Demnach müßte für jeden Einzelsensor eine individuelle Einmessung durchgeführt und in bestimmten zeitlichen Abständen wiederholt werden.

Dies wird im Falle der sog. Gassensormeldeinheit, die 1995 im Institut für Angewandte Physik der Universität Giessen entwickelt wurde, auch getan. Das System detektiert Braunkohleschmelbrände anhand des zeitlichen Verlaufs von CO und H₂. Hierfür werden speziell für diese Anwendung optimierte, selektive Halbleitersensoren eingesetzt [Kel 95]. Diese Sensoren werden in einer ersten Kalibration sowie in regelmäßigen zeitlichen Abständen mit Gasangeboten definierter CO und H₂-Konzentration beaufschlagt, die Signaländerung gemessen und als freie Parameter im regelbasierten Auswerteverfahren eingetragen. Wegen der Selektivität und hohen zeitlichen Parameterstabilität der Sensoren sowie einfachen Handhabung der Prüfgase wird dieser Kalibrationsaufwand vom Anlagenbetreiber akzeptiert.

Im Falle von Multisensorik mit nichtselektiven, elektrochemischen Sensoren verwendete Stetter 1992 ebenfalls eine Empfindlichkeitsmessung an den Einzelsensoren zur (Re-) Kalibration seines Systems. Da es sich hierbei um lineare Sensoren handelte, ließ sich die Signalverarbeitung durch Einstellung von Vorfaktoren schnell anpassen.

Weitaus schwieriger gestaltet sich das Vorgehen bei nichtselektiven, nichtlinearen Halbleitersensoren, welche umfangreiche Kalibrationsmessungen mit Gasgemischen in wiederkehrenden Zeitabständen erfordern würden. Bei typischen Meßdauern von ca. 10-25 h sind solche Verfahren nicht anwendungstauglich.

Ein Ausweg bietet ein kombinierter Ansatz aus parametrischer Sensorcharakterisierung mit neuronalen Netzen [Bla 98]. Hierbei werden neuronale Netze trainiert, nicht nur einen Einzelsensor, sondern einen Sensortyp zu approximieren. Dabei wurde ein Feed-Forward-Netz nicht nur mit den Kalibrationsdaten eines Sensors trainiert, sondern mit denen einer ganzen Sensorcharge. An zusätzlichen Netzeingängen liegen dabei die Werte einfach zu bestimmender Sensorparameter des jeweiligen Sensors an. Bei den Tests wurden dem Netz ihm unbekannte Sensoren vorgelegt, deren Parameter sowohl innerhalb als auch außerhalb des trainierten Eingabebereichs lagen. Es zeigte sich, daß die Netze prinzipiell in der Lage sind, die statischen und dynamischen Eigenschaften des zugrunde liegenden Sensortyps zu lernen.

Für den praktischen Einsatz bedeutet dies, daß statt einer langwierigen und teuren Einmessung von Einzelsensoren eine kurze (< 5 min.) Messung zur parametrischen Charakterisierung genügt, um ein neuronales Netz an jeden Sensor innerhalb eines Typs anzupassen. Das Training der Netze müßte nur ein einziges Mal mit einer Stichprobe beim Sensorhersteller erfolgen, die damit verbundene Dauer fällt somit nicht ins Gewicht.

2.) Grundlagen

Übersicht

2.1	Halbleitende Metalloxid-Gassensoren	14
2.1.1	Elektronische Eigenschaften oxidischer Halbleiter	14
2.1.1.1	Das Kristallvolumen	14
2.1.1.2	Die Kristalloberfläche	14
2.1.2	Adsorptions- und Desorptionsprozesse auf der Sensoroberfläche	16
2.1.2.1	Physisorption	16
2.1.2.2	Chemisorption	16
2.1.2.3	H-Bindungen	17
2.1.2.4	Desorption	18
2.1.2.5	Grundlegende Adsorptions-Isothermen, Langmuirmodell für nichtdiss. Adsorption	19
2.1.3	Katalysatoren	24
2.1.3.1	Spill-over Wechselwirkungen	24
2.1.3.2	Fermilevel-Steuerung	24
2.1.4	Polykristalline Schichten	24
2.1.4.1	Thermische Emission über Schottky-Barrieren	25
2.1.4.2	Ohmsche Übergänge bei starker Versinterung	25
2.2	Signalverarbeitung	28
2.2.1	Verfahren zur modellfreien Approximation nichtlinearer Funktionen	28
2.2.1.1	Neuronale Netze	28
2.2.1.2	Polynomnetze	30
2.2.2	Beschreibung des Übertragungsverhaltens von Sensoren	31
2.2.2.1	lineare Sensoren	32
2.2.2.2	Nichtlineare Sensoren, Einsatz neuronaler Netze zur Verarbeitung zeitabhängiger Sensorsignale	33
2.2.2.3	Modell Validierungstests für dynamische nicht-lineare Systeme	34
2.2.3	Evolutionsstrategien zur Parameteroptimierung	35
2.2.4	Anforderungen an Systeme, Gassensorik in sicherheitsrelevanten Anwendungen	36

2.1 Halbleitende Metalloxid-Gassensoren

2.1.1 Elektronische Eigenschaften oxidischer Halbleiter

2.1.1.1 Das Kristallvolumen

Oxidische Halbleiter wie SnO_2 , TiO_2 oder Ga_2O_3 sind n-leitend. Dies folgt aus einem Sauerstoffdefizit im Kristallgitter, dem sogenannten "bulk". Diese Fehlstellen wirken als Elektronendonatoren. Bei hohen Temperaturen stellt sich ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand zwischen dem Sauerstoffpartialdruck in der Umgebungsatmosphäre und dem Defizit im Gitter ein. Die Stöchiometrie des Kristalls hängt somit grundsätzlich vom O_2 -Gehalt der Umgebung ab. Bei niedrigen Temperaturen kann die Einstellung des Gleichgewichtszustands jedoch so langsam sein, daß die Sauerstofffehlstellen im bulk quasi "eingefroren" sind. Bei SnO_2 ist dies bis etwa $280\text{ }^\circ\text{C}$, bei Ga_2O_3 bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$ der Fall.

Der Ladungstransport läßt sich bei SnO_2 durch freie Elektronen (z.B. [Zem 88]), bei Ga_2O_3 dagegen durch ein Polaronenmodell beschreiben [Fle 92], [Kru 98].

2.1.1.2 Die Kristalloberfläche

Die Oberfläche stellt eine "Störung" des Kristalls wegen der Unterbrechung der Gitterperiodizität dar. Elektronische Konsequenzen sind lokale Energiezustände an der Oberfläche (Oberflächenzustände), welche auch in der verbotenen Zone liegen können.

Betrachtet man diese Zustände zunächst für sich allein (unbesetzte Akzeptorzustände, besetzte Donatorzustände: dangling bonds), so ist deren Fermi-Energie nicht identisch mit dem Fermi-Level des Kristallinnern. Es findet daher ein Ladungsaustausch zwischen den Oberflächenzuständen und dem bulk statt. Dabei bilden sich lokalisierte Oberflächenladungen. Dieser Effekt wird zusätzlich durch die Adsorption von Umgebungssauerstoff auf der Oberfläche verstärkt, da sie zu einem weiteren Einfang von Elektronen aus dem bulk führt (Einzelheiten zu verschiedenen Adsorptions- und Desorptionsmechanismen werden in Kapitel 2.1.2 dargestellt).

Diese Oberflächenladungen erzeugen elektrische Felder, welche eine Verschiebung der freien Ladungsträgern im Kristall bewirken. Es bildet sich eine Bandverbiegung aus, deren Verlauf sich durch Lösen der Poissongleichung (ρ = Ladungsdichte im bulk)

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon\epsilon_0} \quad (2.1)$$

mit der Randbedingung des Potentials Φ für $x = 0$ bestimmen läßt [Mad 89], [Wei 80]. Die Bandverbiegung bei der Adsorption von Elektronenakzeptoren führt zu einer Abnahme der Konzentration (Verarmung) freier Ladungsträger in der Nähe der Kristalloberfläche. Die Abb. 2.1 zeigt die Ausbildung einer solchen Verarmungsrandschicht an der Oberfläche eines n-Halbleiters.

Die Adsorption von Sauerstoff wird letztlich durch diese Bandverbiegung begrenzt: liegt das Niveau der Oberflächenakzeptoren auf dem elektrochemischen Potentials des bulks, so ist keine Chemisorption mehr möglich. Dieser Gleichgewichtszustand wird auch als "Fermi-level-pinning" bezeichnet. Das Energieniveau der Oberflächenzustände bestimmt somit die Fermienergie des Systems. Durch zweimaliges Integrieren der Poissonlg. läßt sich die Höhe der sog. Schottky-Barriere berechnen:

$$V_B = \frac{q N_d \lambda^2}{2 \epsilon} \quad (2.2)$$

Dabei sind λ die Dicke der Verarmungsrandschicht und N_d die Donatordichte. Mit

$$N_d \lambda = N_s \quad (2.3)$$

erhält man die Lösung in der Schottky-Approximation für das Oberflächenpotential

$$V_B = \frac{q N_d \lambda^2}{2 \epsilon} = \frac{q N_s^2 \lambda^2}{2 N_d} = V_s \quad (2.4)$$

Eine Limitierung von qV_s führt somit zu einer Limitierung von N_s also einem Bedeckungslimit. Sauerstoff erzeugt ein maximales Oberflächenpotential von etwa 1 eV, seine maximale Bedeckung liegt bei 10^{12} bis 10^{13} cm^{-2} (Weisz-Limit) [Hei 88], [Mad 89]. Mit $\epsilon=10^{-12}$ Fcm^{-1} erhält man eine Dicke der Verarmungsrandschicht im Bereich 100 - 1000 nm.

Die Adsorption von Akzeptoren oder Donatoren auf der Oberfläche beeinflusst die Ladungsrandschicht durch Extraktion oder Injektion von Ladungsträgern aus oder in den bulk. Die Anwesenheit von beispielsweise Wasserstoff verursacht eine Anreicherungsrandschicht mit einer Erhöhung der Oberflächenleitfähigkeit.

Die Anwesenheit reduzierender Gase (z.B. CO) kann zu einem Verbrauch von adsorbiertem oder Gittersauerstoff führen. Dies erhöht ebenfalls die Leitfähigkeit, wobei im Falle von SnO_2 diese Fehlstellen erst in den bulk diffundieren müssen, um als Donatoren zu wirken. Eine weitergehende Einführung hierzu wird in [Koh 89] gegeben.

Auch die Ladungsträgerbeweglichkeit kann durch Änderungen des Oberflächenpotentials beeinflusst werden. Eine Modellierung für den Fall von SnO_2 -Dünnschichtsensoren findet sich in [Zem 88].

2.1.2 Adsorptions- und Desorptionsprozesse auf der Sensoroberfläche

2.1.2.1 Physisorption

Bei der Physisorption bleiben die geometrische Struktur und die elektronischen Eigenschaften der freien Teilchen und der freien Oberfläche erhalten [Hen 94]. Die physikalische Ursache für die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche liegt dabei in den elektrostatischen Kräften, Dipolkräften und van der Waals Kräften.

Die potentielle Energie der wechselwirkenden Teilchen bei der Physisorption ist dabei durch einen abstoßenden und einen anziehenden Teil gegeben. Die Abstoßung zwischen Adsorbat und Adsorbens kann mit Hilfe des Pauli Prinzips (Antisymmetrisierungsprinzip bei Mehrteilchensystemen) erklärt werden. Die anziehenden Kräfte auf der anderen Seite sind halbklassisch gesehen elektrostatische Wechselwirkungen zwischen sowohl stationären als auch zeitlich fluktuierenden Ladungsverteilungen. Neben den elektrostatischen Multipol- Multipolwechselwirkungen kommt es zu polarisationsinduzierten Multipolwechselwirkungen.

Als Folge resonant fluktuierender Ladungsverteilungen zwischen wechselwirkenden Teilchen kommt es zu einer Absenkung der Gesamtenergie, was auch unter dem Begriff Dispersionswechselwirkung oder van der Waals Kraft bekannt ist. Das resultierende Zweiteilchenpotential kann mit Hilfe des Lennard-Jones-Potentials (Abb. 2.2) beschrieben werden.

$$E_{pot} = 4\epsilon\left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right) \quad (2.5)$$

wobei σ den Abstand der wechselwirkenden Teilchen und ϵ die Tiefe der Potentialmulde darstellt. Die Größe der Wechselwirkungsenergie kann von der Orientierung der Teilchen relativ zur Unterlage abhängen.

2.1.2.2 Chemisorption

Der Chemisorptionszustand ist durch eine Aktivierungsbarriere von dem Physisorptionszustand getrennt. Eine klare Unterscheidung zwischen Physisorptionszustand und Chemisorption ist dabei schwierig. Deshalb versucht man, über die Größe der Wechselwirkungsenergie eine Entscheidung zu treffen. Ist die Wechselwirkungsenergie kleiner als 50 kJ/mol, so spricht man von einer Physisorption, andernfalls von einer Chemisorption [Hen 94]. Abb. 2.3 zeigt schematisch ein Potentialdiagramm für die dissoziative Chemisorption eines zweiatomigen Moleküls X_2 .

Nähert sich ein Molekül X_2 der Oberfläche, so kommt es in einem Abstand z_{phys} zu einem Energieminimum von Anziehung und Abstoßung. Diese Stelle nennt man Physisorptionsposition von X_2 . Dies ist in der rechten Kurve dargestellt. Nach Aufwendung der Dissoziationsenergie E^{diss} kann man die beiden einzelnen Atome X der Oberfläche nähern. Dies ist in der linken Kurve zu sehen. Die beiden Atome werden dann in einem Abstand z^{chem} an die Oberfläche gebunden. Man erkennt nun aus der Abbildung, daß die beiden

Kurven sich in einem Punkt schneiden, der um ΔE höher liegt als die Energie eines ruhenden Teilchens, welches unendlich weit entfernt ist. Die Chemisorption kann also nur dann aus dem Physisorptionszustand heraus erfolgen, den man auch precursor state nennt, wenn eine Aktivierungsenergie aufgebracht wird. Diese kann z.B. durch eine thermische Aktivierung gewonnen werden. Deshalb findet bei tiefen Temperaturen fast keine Chemisorption, sondern nur Physisorption statt.

Während der Chemisorption kommt es zu Änderungen in der elektronischen Struktur der freien Moleküle und der Oberfläche. Die Moleküle gehen eine chemische Bindung mit den Oberflächenatomen ein. Kovalente Bindungen bilden sich bevorzugt zwischen Metallen und dem Adsorbat aus, während sich Ionenbindungen oft zwischen dem Adsorbat und Isolatoren oder Halbleitern ausbilden. Dadurch kommt es auch zu einer Änderung der Bindungen der Oberflächenatome untereinander. Die Chemisorptionsbindung ist meistens nicht reversibel.

Einen speziellen Typ der Chemisorption stellt die Ionosorption dar. Von ihr wird im Zusammenhang mit der Adsorption von Molekülen auf ionischen Halbleitern wie z.B. Metalloxiden gesprochen. Die Bindung zwischen Adsorbat und Adsorbens hat dabei einen ionischen Charakter. Zwischen den Bindungspartnern kommt es zu einem Ladungstransfer.

Chemische Reaktionen von Teilchen mit Festkörperoberflächen werden durch die Änderung der Gibbschen Energie (freien Enthalpie) ΔG bestimmt. Dabei läuft eine Oberflächenreaktion ab, wenn die Differenz der Gibbschen Energie des Systems vor und nach der Oberflächenreaktion negativ ist, d.h. wenn gilt :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0 \quad (2.6)$$

wobei S für die Entropie des Systems und T für die Temperatur und H für die Enthalpie steht. Die Gibbsche Energie und nicht die potentielle Energie bestimmt also den Verlauf einer Oberflächenreaktion.

2.1.2.3 H-Bindungen

Bei der H Bindung $A-H \cdots B$ ist das Wasserstoffatom an zwei elektronegative Atome gebunden, dabei ist es mit A über eine normale kovalente Bindung verbunden, während zwischen ihm und B eine längere Wasserstoffbrücke existiert. Bevorzugt kommt es zur Ausbildung einer Wasserstoffbrücke, wenn A genügend elektronegativ ist, um die saure Natur des H Atoms zu stärken. Außerdem sollte B eine Stelle hoher Elektronendichte sein, d.h. B sollte z.B. ein freies Elektronenpaar besitzen. Sucht man nun den Grund für die Wasserstoffbindung, so kann man vereinfacht bei einer H Bindung von einem Extremfall der Dipol- Dipol Wechselwirkung sprechen. Eine genauere Betrachtung liefert aber, daß die kovalente Bindung über alle drei Atome verschmiert ist, man also eine Delokalisierung der Elektronen hat. Je nachdem, ob man eine symmetrische oder eine unsymmetrische Wasserstoffbindung hat, ist die Elektronendichte auf beiden Seiten des H Atoms gleich verteilt oder in der kürzeren Wechselwirkung konzentriert. Die Abstände zwischen den Atomen sind kleiner, als nach den van der Waals Radien zu erwarten wäre. Die folgende Tabelle zeigt einige typische Abstände.

H-Brücke	A ··· B ^a (ber.)	A ··· B (beob.)	H ··· B (ber.)	H ··· B (beob.)
F · H · F	270	240	260	120
O—H ··· O	280	270	260	170
O—H ··· F	280	270	260	170
O—H ··· N	290	280	270	190
O—H ··· Cl	320	310	300	220
N—H ··· O	290	290	260	200
N—H ··· F	290	280	260	190
N—H ··· Cl	330	330	300	240
N—H ··· N	300	310	270	220
N—H ··· S	340	340	310	240
C—H ··· O	300	320	260	230

^a Die Werte in Spalte 2 ergeben sich nicht aus Tab. 6.1, da Hamilton und Ibers die van der Waals-Radien von Pauling benutzt haben. [Aus W.C. Hamilton und J.C. Ibers, „Hydrogen Bonding in Solids“, W. A. Benjamin, New York, 1968, S.16].

Berechnete und gemessene Wasserstoffbrückenabstände [Huh-88]. Die Rechnungen wurden dabei mit ab initio Methoden durchgeführt.

Das H Atom nähert sich dabei dem B Atom so sehr, so daß es sogar in die Elektronenhülle des B- Atoms eindringt oder diese deformiert.

Die Wasserstoffbindungen sind stärker als die Dispersionsenergien, aber schwächer als Ionenbindungen. Wasserstoffbrücken mit Energien < 25 kJ/mol werden als schwach, solche im Bereich zwischen 25 und 35 kJ/mol als mittelstark und solche mit Energien größer als 35 kJ/mol als stark bezeichnet [Gre 88]. Makroskopisch machen sich die Bindungen in einem erhöhten Schmelz- und Siedepunkt von Verbindungen wie NH₃ oder H₂O bemerkbar.

2.1.2.4 Desorption

Chemische Bindungen werden durch die Desorption gebrochen, und es kommt zu einer Entfernung adsorbierter Teilchen von der Oberfläche. Die Desorption kann dabei durch thermische Anregung oder durch gezielte Anregung bestimmter elektronischer oder vibronischer Zustände erfolgen [Hen 94]. Bei der isothermen Desorption lösen sich die Teilchen von der Oberfläche bei konstanter Temperatur, getrieben durch einen Gradienten im chemischen Potential zwischen Teilchen in der Gasphase und den adsorbierten Teilchen. Solche Bedingungen erhält man durch plötzliches Abpumpen des zuvor adsorbierten Gases oder durch Beschuß der Oberfläche mit einem Molekularstrahl und plötzlicher Unterbrechung von diesem. Ein weiteres Beispiel hierfür ist das schnelle Hochheizen der Probe auf eine bestimmte Desorptionstemperatur.

Auch nicht-thermische Prozesse können zur Desorption von Teilchen führen:

- beschießt man Adsorbate mit Elektronen, so entstehen Ionen oder angeregte Neutralteilchen welche dann desorbieren können (electron impact desorption oder electron stimulated desorption).
- Beschuß der Teilchen mit Photonen kann zur Anregung innerer Molekülschwingungen oder zur Anregung von Elektronen im Festkörper oder in Adsorbatniveaus führen und

somit eine Desorption veranlassen. Diese Form der Desorption nennt man Photo-desorption.

- auch Stöße von Ionen können Desorptionen veranlassen (ion impact desorption).
- starke elektrische Felder ($\sim 10^8 \text{ V cm}^{-1}$) können Tunnelprozesse von Elektronen vom Grundzustand in den ionischen Zustand auslösen. Die so entstandenen Adsorptionen werden von dem starken Feld von der Oberfläche weggezogen (Felddesorption).

Eine umfassendere theoretische Beschreibung der Desorption findet sich in [Hen 94].

Im einfacheren Fall der Desorption unabhängiger Teilchen mit konstanter Aktivierungsenergie und -entropie kann man diese mit dem sog. Eyring-Konzept beschreiben. Man erhält als Beziehung zwischen der mittleren Verweilzeit τ und der Aktivierungsenergie $E_{A,des}$ die Frenkel Beziehung :

$$\tau = \tau_0 \exp(E_{A,des}/RT) \quad (2.7)$$

Wobei τ_0 mit einem Wert von 10^{-13} s abgeschätzt wird, was einer Frequenz einer typischen Gitterschwingung eines Festkörpers entspricht [Hen 94].

2.1.2.5 Grundlegende Adsorptions-Isothermen, Langmuirmodell für nichtdissoziative Adsorption

Da die Bedeckung mit Akzeptoren oder Donatoren die Leitfähigkeit von Gassensoren beeinflusst, ist eine Modellierung der Adsorptions- und Desorptionsprozesse wichtig zur Beschreibung der statischen und dynamischen Eigenschaften der Sensoren bei Angeboten oxidierender oder reduzierender Gase.

Die sogenannten Adsorptions-Isothermen stellen die Zusammenhänge zwischen der Oberflächenbedeckung Θ eines chemisorbierten Gases und dessen Partialdruck in der Gasphase her. Sie alleine beschreiben noch nicht das zeitliche Verhalten der zugrundeliegenden Prozesse. Die wichtigsten Fälle sind dabei

- die sogenannte Henry-Isotherme, welche von einer linearen Abhängigkeit von Θ mit dem Partialdruck ausgeht. Sie wird häufig bei sehr niedrigen Bedeckungsgraden beobachtet.
- die Langmuir-Isotherme geht in erster Linie von einer maximalen Zahl identischer Adsorptionsplätze aus, diese können nur einmal besetzt werden, wobei die Adsorptionsenergie unabhängig von Θ ist. Sie wird im folgenden Kapitel auch hinsichtlich der Dynamik der auftretenden Prozesse ausführlich beschrieben.
- die Freundlich-Isotherme wurde zunächst empirisch gefunden und kann als eine Überlagerung von Langmuir-Isothermen mit unterschiedlichen Adsorptionsenergien betrachtet werden. Die Adsorptionsenergien nehmen dabei mit dem Logarithmus der Bedeckung ab. Sie besitzt keinen Sättigungswert für Θ . Beim Temkin-Modell wird dagegen eine lineare Abnahme der Energie mit der Bedeckung angenommen [Gas 87].

- andere Isothermen beschreiben eine Mehrschichtadsorption (BET-Isotherme), beinhalten Wechselwirkungen zwischen Adsorbaten (Fowler-Isotherme) oder lassen sogar 2-dimensionale Bewegungen der Adsorbate mit Wechselwirkungen zu (Hill-de-Boer).

Im folgenden soll das sogenannte Langmuirmodell für nichtdissoziative Adsorption von Molekülen auf Oberflächen beschrieben werden.

Das Modell basiert auf folgenden Annahmen:

- die Sensoroberfläche ist homogen.
- sie besitzt eine feste Zahl an Adsorptionsplätzen, auf jedem Platz kann nur ein Molekül adsorbieren.
- alle Adsorptionsplätze sind energetisch gleichwertig, die Bindungsenergie der Moleküle ist unabhängig von der Bedeckung der Oberfläche.

Die Abb. 2.4 zeigt einen Ausschnitt eines Modellsensors, bei dem Adsorption und Desorption der Moleküle dem Langmuirmodell gehorchen.

In Anlehnung an die Messungen und dem Ergebnis zweier Teilprozesse bei den Leitwertänderungen gibt es zwei verschiedene Sorten von Gasen und Adsorptionsplätzen, jede Molekülsorte kann auf beiden Sorten von Plätzen adsorbieren. Bei Adsorption eines Moleküls wird eine bestimmte Menge n an Ladungsträgern der Einzelladung q an den Sensor abgegeben. Diese Menge hängt von der Molekülsorte ab. Diese Ladungsträger erhöhen die Leitfähigkeit des Sensors:

$$\Delta G = q \cdot \mu(G) \cdot \Delta n \quad (2.8)$$

Die Beweglichkeit μ der Ladungsträger soll hier unabhängig vom Leitwert sein, die Leitwertänderung ist dann proportional zur Bedeckung.

Zur Untersuchung der Kinetik der Leitwertänderungen sei zunächst nur eine Sorte von Adsorptionsplätzen und eine Sorte von Gasteilchen gegeben, es ist:

F = Zahl der Adsorptionsplätze auf der Sensoroberfläche

A = Zahl der adsorbierten Moleküle ($\Delta G \sim A$)

p = Partialdruck der Moleküle im Gasraum

k_a = Adsorptionsrate der Moleküle auf die Oberfläche, es gelte $k_a \sim p$

k_d = Desorptionsrate der Moleküle von der Oberfläche

Die folgende Differentialgleichung beschreibt die zeitliche Änderung der Zahl der Moleküle auf der Oberfläche des Sensors:

$$\frac{dA}{dt} = (F - A) \cdot k_a - A \cdot k_d \quad (2.9)$$

Die allgemeine Lösung für $A(t)$ bei beliebigen Anfangsbedeckungen A_0 lautet:

$$A(t) = \frac{F}{1 + \frac{k_d}{k_a}} \cdot (1 - \exp(-(k_a + k_d) \cdot t)) + A_0 \cdot \exp(-(k_a + k_d) \cdot t) \quad (2.10)$$

Bei Anfangsbedeckungen von Null fällt der zweite Term weg, man erhält dann Lösungen ähnlich den Aufladungskurven von Kondensatoren. Die Endwerte der Kurven betragen:

$$A_{\max} = \frac{F}{1 + \frac{k_d}{k_a}} \quad (2.11)$$

Für die Zeitkonstanten τ der Leitwertänderungen gilt:

$$\tau = \frac{1}{k_a + k_d} \quad (2.12)$$

Die Endwerte und Zeitkonstanten sind dabei wegen $k_a \sim p$ abhängig vom Partialdruck des anwesenden Gases. Mit c als Proportionalitätskonstante zwischen p und k_a gilt:

$$A_{\max} = \frac{F}{1 + \frac{k_d}{c \cdot p}} = \frac{F \cdot c \cdot p}{k_d + c \cdot p} = \frac{F \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (2.13)$$

$$\tau = \frac{1}{k_d + c \cdot p} = \frac{1}{k_d \cdot (1 + b \cdot p)} \quad (2.14)$$

mit

$$b = \frac{c}{k_d} \quad (2.15)$$

In den Leitwertänderung der Sensoren werden oftmals zwei Komponenten beobachtet, jede Komponente wird hier als unabhängig von der anderen betrachtet. Zu jeder Komponente gehört dann ein Satz von Parametern F , A , k_a , k_d .

Zur Untersuchung von Gasgemischen läßt sich das Modell auf Reaktionen von mehreren Gaskomponenten mit der Sensoroberfläche erweitern. Die verschiedenen Gassorten "konkurrieren" dabei um die Adsorptionsplätze.

Gegeben sei eine Sorte von Adsorptionsplätzen und zwei Sorten von Gasteilchen, es ist:

F = Zahl der Adsorptionsplätze auf der Sensoroberfläche

$A_{1/2}$ = Zahl der adsorbierten Moleküle der Sorte 1/2

$p_{1/2}$ = Partialdruck der Moleküle der Sorte 1/2 im Gasraum

$k_{a1/2}$ = Adsorptionsrate der Moleküle der Sorte 1/2 auf die Oberfläche ($k_{a1/2} \sim p_{1/2}$)

$k_{d1/2}$ = Desorptionsrate der Moleküle der Sorte 1/2 von der Oberfläche

Die folgende Differentialgleichung beschreibt die zeitliche Änderung der Zahl der Moleküle der Sorten 1/2 auf der Oberfläche des Sensors (vektorielle Schreibweise):

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = (F - A_1 - A_2) \cdot \begin{pmatrix} k_{a1} \\ k_{a2} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} A_1 \cdot k_{d1} \\ A_2 \cdot k_{d2} \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

Das Lösen des DGL-Systems gelingt durch Anwendung der Laplacetransformation [Brau 91], [Föl 90] Die allgemeine Lösung lautet für beliebige Anfangsbedeckungen $A_{0,1/2}$ mit Molekülen der Sorte 1/2:

$$\begin{pmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \end{pmatrix} = \frac{\exp(-\alpha \cdot t) - \exp(-\beta \cdot t)}{\beta - \alpha} \begin{pmatrix} F \cdot k_{a,1} + A_{0,1} \cdot (k_{a,2} + k_{d,2}) - A_{0,2} \cdot k_{a,1} \\ F \cdot k_{a,2} + A_{0,2} \cdot (k_{a,1} + k_{d,1}) - A_{0,1} \cdot k_{a,2} \end{pmatrix} \\ + F \cdot \frac{(\alpha - \beta) + \beta \cdot \exp(-\alpha \cdot t) - \alpha \cdot \exp(-\beta \cdot t)}{\alpha\beta(\alpha - \beta)} \begin{pmatrix} k_{a,1} \cdot k_{d,2} \\ k_{a,2} \cdot k_{d,1} \end{pmatrix} \\ + \frac{\alpha \cdot \exp(-\alpha \cdot t) - \beta \cdot \exp(-\beta \cdot t)}{\alpha - \beta} \begin{pmatrix} A_{0,1} \\ A_{0,2} \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

mit

$$\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \frac{k_{a,1} + k_{d,1} + k_{a,2} + k_{d,2}}{2} \pm \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \sqrt{\frac{(k_{a,1} + k_{d,1} - k_{a,2} - k_{d,2})^2}{4} + k_{a,1} + k_{a,2}} \quad (2.18)$$

Für die Endwerte gilt mit den Bezeichnungen aus Glg. (2.13):

$$\begin{pmatrix} A_{\max,1} \\ A_{\max,2} \end{pmatrix} = \frac{F}{1 + b_1 \cdot p_1 + b_2 \cdot p_2} \begin{pmatrix} b_1 \cdot p_1 \\ b_2 \cdot p_2 \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

Die Gesamtleitwertänderung ist dabei die Summe aus den Leitwertänderungen, welche durch die Partialbedeckungen hervorgerufen werden.

2.1.3 Katalysatoren

Katalysatoren werden bei oxidischen Halbleitern dazu eingesetzt, um Reaktionsgeschwindigkeiten zu erhöhen oder Selektivitäten zu bestimmten Gasen zu steuern. Letzteres bedeutet, daß beispielsweise bei reduzierenden Gasen eine bestimmte Spezies (etwa CH_4) gegenüber den übrigen im Gasraum (z.B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) bevorzugt oxidiert werden soll. Hauptsächlich werden Metallkatalysatoren wie Pd, Pt und Ag eingesetzt, aber auch Metalloxide wie V_2O_5 , Co_2O_3 , Cu_2O , NiO kommen zum Einsatz [Mad 89].

Die Wechselwirkung zwischen dem Halbleiter und dem Katalysator kann über den Spillover-Mechanismus und/oder eine Änderung der Fermi-Energie stattfinden.

2.1.3.1 Spill-over Wechselwirkungen

Die Abb. 2.5 skizziert die Verhältnisse beim Spillover am Beispiel von H_2 und O_2 . Dabei zerfallen die Moleküle katalytisch aktiviert in ihre Einzelatome und gleiten auf den Halbleiter, wo sie als Akzeptoren oder Donatoren wirken. Dieser Fall wird für den Einsatz von Pt auf SnO_2 bei Angeboten von H_2 angenommen [Som 92].

2.1.3.2 Fermilevel-Steuerung

Im Falle von Ag dotiertem SnO_2 wird dagegen die Katalysatorwirkung über eine Steuerung des Halbleiter-Fermilevels über die Fermienergie des Katalysators angenommen [Mad 89]. Der Katalysator läßt sich dabei als Oberflächenzustand beschreiben, der die Raumladungsschicht bis in eine Tiefe von 100 nm kontrolliert (siehe Abb. 2.6). Ist der Katalysator fein verteilt (Abstände < 50 nm), so überlappen die durch sie induzierten Verarmungsrandschichten auf den Körnern und bestimmen so die Leitfähigkeit des Sensors.

Die Cluster müssen möglichst klein sein, damit die Fermienergie des Katalysatorpartikels von den Reaktionen auf dessen Oberfläche hinreichend stark beeinflusst wird. Abb. 2.7 zeigt links die Verhältnisse bei einem dicken oxidischen Katalysator auf dem eigentlichen oxidischen Sensormaterial (SnO_2). Die Katalysatorschicht ist so dick, daß die Oberflächeneffekte auf ihr nicht merklich deren bulk-Fermilevel steuern. Damit werden auch keine geänderten elektrischen Felder auf die eigentliche Sensorschicht übertragen. Rechts dagegen ist die Schicht sehr dünn, die auf ihr ablaufenden Reaktionen beeinflussen hier die Leitfähigkeit des oxidischen Sensormaterials.

2.1.4 Polykristalline Schichten

Die sensitive Schicht von Gassensoren auf der Basis oxidischer Halbleiter besteht in der Regel nicht aus einem Einkristall, sondern aus einer polykristallinen Sinterstruktur. Die Abb. 2.8 zeigt dies schematisch.

Je nach Grad des Zusammensinterns der Einzelkristallite wird die Leitfähigkeit des Gesamtsystems durch das Verhältnis zwischen Oberflächen- und Volumenleitfähigkeit (Randschichtmodell der Chemisorption) oder Korngrenzeneffekte bestimmt. Bei Dominanz von Korngrenzeneffekten läßt sich der Kontakt zwischen den Körnern entweder eher als ohmsch oder als Schottky-Diode betrachten.

2.1.4.1 Thermische Emission über Schottky-Barrieren

Ladungstransport über Schottky-Barrieren findet hauptsächlich über thermische Emission als dominanten Ladungstransportmechanismus statt. Eine weitere Möglichkeit besteht im Tunneleffekt, welcher bei hochdotierten Materialien eine Rolle spielen kann, im folgenden aber nicht berücksichtigt wird.

Die Schottky-Approximation (Glg. 2.2) liefert den Zusammenhang zwischen Oberflächenladung durch adsorbierten Sauerstoff und der Höhe der daraus folgenden Barrierenhöhe. Für den Fall der thermischen Emission erhält man für die Stromdichte (siehe z.B. [Wei 80])

$$j \sim \exp\left(\frac{-q \cdot E_0}{k \cdot T}\right). \quad (2.20)$$

Das Prinzip der Gasdetektion beruht auf der Variation der Breite der Verarmungsschicht an den Korngrenzen in Gegenwart von reduzierenden oder oxidierenden Gasen. Diese wiederum bewirkt eine Variation der Höhe der Energiebarrieren für freie Ladungsträger (Elektronen im Fall von z.B. SnO₂ Elektronen).

Die Gegenwart von Gas verringert die Höhe der Barrieren, was ein Anwachsen der Leitfähigkeit der sensitiven Schicht zur Folge hat. Die exponentielle Abhängigkeit der Korn-Kornleitfähigkeit von der Barrierenhöhe E_0 hat die hohe Nachweisempfindlichkeit für viele Gase bei SnO₂ zur Folge.

2.1.4.2 Ohmsche Übergänge bei starker Versinterung

Im Falle stark versinterter Korn-Korn-Übergänge liegt ein sogenannter "Neck" vor, durch den eine ohmsche Stromleitung mit konstanter Ladungsträgerdichte stattfinden kann. Eine umfassende Beschreibung der rechnerischen Behandlung von Korn-Korn-Übergängen und detaillierte Beschreibung der verschiedenen Grenzfälle findet sich in [Ulr 99].

2.1.4.3 Geometrische Einflüsse, Parameterstreuungen

Mit der polykristallinen Geometrie der gassensitiven SnO₂-Schicht ist neben dem Vorteil eines empfindlichen Detektionsmechanismus eine Reihe von weiteren Effekten verbunden, welche sich in der Anwendung nachteilig auswirken können. Hierzu gehören neben einer oftmals beobachteten Grenzempfindlichkeit für Zielgase, welche in der Größenordnung von ca. 1 ppm liegt, produktionsbedingte und zeitliche Parameterstreuungen in den Sensorempfindlichkeiten [Bla 99].

Abb. 2.9 (oben) zeigt zur Verdeutlichung der Zusammenhänge ein primitives Modell eines Halbleitersensormaterials als zusammenhängende Körnerstruktur, die außen an zwei Elektroden kontaktiert ist. Die Ausdehnung der Einzelkörner sei dabei kleiner als die Debye'sche Abschirmlänge des Sensormaterials. Eine Bandverbiegung sollte dann nicht mehr beobachtet werden, die Bänder verlaufen flach über den Kornradius. Die Abschirmlänge beträgt für SnO₂ je nach Ladungsträgerdichte wenige bis einige hundert Nanometer. Bei Anwesenheit von Umgebungssauerstoff und Abwesenheit von reduzierenden Gasen sollten dann alle

Körner einen hochohmigen Zustand einnehmen. Bei Adsorption reduzierender Gase "schalten" dann die jeweiligen Körner auf einen leitenden Zustand um.

In der Abbildung liegt der Fall einer teilweisen Bedeckung der Sensorschicht mit reduzierenden Gasen vor: sperrende Körner sind durchgehend an freien Ladungsträgern verarmt (graue Kreise), die anderen Körner nehmen infolge ihrer Bedeckung einen leitenden Zustand ein (weiße Kreise). Eine nennenswerte Leitfähigkeit oder Leitfähigkeitsänderung ist erst dann zu erwarten, wenn der Strom durch einen Pfad von Körnern mit hoher Leitfähigkeit fließen kann. Ab einer bestimmten Konzentration an leitfähigen Körnern steigt die Leitfähigkeit an. Diese Perkolationsschwelle hängt stark von der Geometrie der Körner untereinander ab. Je höher die Anzahl der Verbindungen, um so eher findet sich ein Pfad für den Stromfluß.

Das elektrische Verhalten einer derartigen Sensorstruktur in Abhängigkeit der Gasbedeckung läßt sich näherungsweise durch ein Widerstandsnetzwerk simulieren, siehe Abb. 2.9 (unten). Die ohmschen Einzelwiderstände nehmen dabei entweder einen sehr hochohmigen (grau: unbedeckte Körner) oder sehr niederohmigen (weiß: mit reduzierendem Gasmolekül bedeckte Körner) Zustand ein.

Auf Abb. 2.10 (unten) ist eine Leitfähigkeits-Bedeckungskennlinie für ein derartiges Widerstandsnetzwerk zu sehen. Die Quadrate gehören dabei zu einem System mit 10×10 Einzelwiderständen. Bei einer maximalen Bedeckung von 1 besitzt das Netzwerk die maximale Leitfähigkeit, die durch die Gesamtstruktur aus niederohmigen Einzelwiderständen gegeben ist. Die weitere Kennlinie ist durch wiederholte Simulationsdurchgänge entstanden und deutet eine "Grenzbedeckung" von etwa 0.5 an, unterhalb derer nur eine sehr geringe Leitfähigkeit vorliegt.

In Abb. 2.10 (b) ist die Sensorbedeckung durch Anwendung der Langmuir-Adsorptionsisotherme (siehe 2.1.2.5) in eine hypothetische Gaskonzentration umgerechnet worden. Man erhält dabei nichtlineare Sensorkennlinien, wie sie ähnlich auch in der Praxis beobachtet werden. Die Schwellwerte für die Sensorbedeckung drücken sich dabei in einer erforderlichen Mindestgaskonzentration aus, unterhalb derer keine gasabhängigen Leitwertänderungen beobachtet werden können [Bla 99].

Beim Betrieb eines Gassensors können sogenannte Sensor-Vergiftungserscheinungen auftreten, z.B. durch die Deaktivierung von Oberflächenkatalysatoren oder irreversible Besetzung von Adsorptionsplätzen auf der gassensitiven Schicht. Im letzteren Fall stehen dann weniger Adsorptionsstellen für ein zu messendes Zielgas zur Verfügung, so daß beispielsweise im Falle elektrisch inaktiver Adsorbate ein leitender Pfad für einen Stromfluß erst bei höheren Gaskonzentrationen zustande kommt.

Eine Modellrechnung an dem vorgegebenen System ergäbe eine Abnahme der maximalen Leitfähigkeit um nahezu 40% wenn lediglich 20% der Adsorptionsplätze irreversibel deaktiviert würden. Bei einer Ablesegenauigkeit eines Meßgeräts von 1% des maximalen Leitwertes würde dabei die Grenzempfindlichkeit sogar um einen Faktor von 1.8 abnehmen.

Änderungen in der Korngrenzengeometrie: wie zuvor erläutert ist der Leitfähigkeitsmechanismus von SnO_2 abhängig von Korngrenzeneffekten. Bei erhöhten Betriebstemperaturen kann es dabei auch während des Sensorbetriebs zu langanhaltenden Sintereffekten

kommen, bei denen die Korngrenzen weiter zusammenwachsen. Dies beeinflusst den Grundleitwert und die Sensorempfindlichkeiten, siehe [Sat 94], was wiederum häufigere Nachkalibrationen erforderlich machen kann. Da die Geometrie der Korngrenzen sich auch im Herstellungsprozeß nur schwer kontrollieren läßt, weisen die Sensoren oftmals größere Exemplarstreuungen auf, die dem Anwenderwunsch nach "Plug-in"-Technologie ohne zusätzliches Nachkalibrieren bislang entgegenstehen.

Eine umfassende Diskussion zur Modellierung des Leitfähigkeitsverhaltens polykristalliner Halbleitersensoren findet sich in [Ulr 99] und [Bla 99].

2.2 Signalverarbeitung

2.2.1 Verfahren zur modellfreien Approximation nichtlinearer Funktionen

2.2.1.1 Neuronale Netze

Die in dieser Arbeit eingesetzten neuronalen Netze waren vom Feedforward-Typ. Deren Berechnungselemente sind die sogenannten Neuronen (Zellen, Einheiten, Units).

Die Abb. 2.11 (a) zeigt ein biologisches Vorbild für künstliche neuronale Feedforward-Netze. Die einzelnen Zellen des Netzes (Neuronen) bestehen aus drei Teilen: dem Zellkörper, den Dendriten (diese summieren die Eingabe des Netzes in die Zelle auf) und dem Axon (es leitet die Ausgabe der Zelle nach außen, verzweigt sich und tritt mit den Dendriten anderer Neuronen über Synapsen in Kontakt).

Abb. 2.11 (b) zeigt eine Schema zweier hintereinandergeschalteter Neuronen (Einheiten, Units) eines künstlichen neuronalen Netzes. Die Verbindung der Einheiten i und j wird nur noch als direkte, gewichtete Verbindung dargestellt. Ist der Eingang eines Neurons j mit den Ausgängen von n Neuronen über die Gewichte w_{ij} verbunden, so berechnet sich der Eingang des Neurons j durch eine gewichtete Summe

$$net_j = \sum_{i=1}^n o_i \cdot w_{ij} . \quad (2.21)$$

Aus diesem Eingang wird die Aktivierung a_j des Neurons über eine sogenannte Aktivierungs- oder Transferfunktion berechnet:

$$a_j = F(net_j) = F\left(\sum_{i=1}^n o_i \cdot w_{ij}\right) \quad (2.22)$$

Als Aktivierungsfunktionen werden häufig die logistische oder bei Ausgangsneuronen auch die Identität. Im Simulator SNNS laufen sie unter den Bezeichnungen *Act_Logistic* *Act_Identity* und können beispielsweise in der graphischen Oberfläche leicht geändert werden. Die default-Einstellungen ist *Act_Logistic*. Manchmal werden zur Berechnung der Ausgabe des Neurons noch spezielle Ausgangsfunktionen auf die Aktivierung angewandt, meistens (wie auch in dieser Arbeit) wählt man hierfür jedoch die Identität (*Out_Identity*).

Den "klassische" Gesamtaufbau eines künstlichen neuronalen Feedforward-Netzes zeigt Abb. 2.11 (c). Die Neuronen sind in mehreren Schichten (Ebenen) angeordnet, welche untereinander verbunden sind. Die Neuronen der Eingabeschicht (input units) leiten lediglich die Eingaben in das Netz weiter, die der Ausgabeschicht (output units) geben die Ausgabe des Netzes nach außen ab. Die Neuronen der verdeckten Schicht dienen ausschließlich der Informationsverarbeitung und haben keine direkte Verbindung nach außen.

Die freien Parameter eines Netzes vorgegebener Architektur (Zahl der Ebenen, Neuronen in den Ebenen) sind die Gewichte zwischen den Neuronen. Sie legen fest, welche Ausgabe das Netz auf eine bestimmte Eingabe liefert. Soll das Netz eine bestimmte Aufgabe bewältigen können (Klassifikation, Approximation), so müssen die Verbindungsstärken hierzu auf geeignete Werte gesetzt werden. Im Normalfall nichtlinearer Aktivierungen der Zellen läßt sich dies nur iterativ bewerkstelligen, indem man die Ist-Ausgaben zu einer Eingabe mit den Soll-Ausgaben vergleicht und anhand der Fehler eine Korrektur an den Gewichten (beispielsweise nach einem Gradientenverfahren oder einer Evolutionsstrategie) vornimmt. Man spricht hier von einem sogenannten überwachten Training der neuronalen Netze mit einem Lern- oder Trainingsdatensatz, welcher aus einer Menge von Paaren von Eingabe- und Ausgabevektoren besteht. Die bekannte Backpropagation Lernregel minimiert hierzu den quadratischen Fehler in der Trainingsmenge (die Fehlerfunktion), nimmt also eine statistische Regression vor (eine ausgezeichnete Darstellung der Backpropagation-Lernregel findet sich in [Roj 93]).

Neben dem Problem lokaler Minima der Fehlerfunktion, in welche die gebräuchlichen Lernverfahren konvergieren können, steht man beim Training neuronaler Netze vor einem prinzipiellen Dilemma der "besten" Anpassung des Netzes. Einerseits wird Genauigkeit während des Trainings, andererseits auch Generalisierungsfähigkeit bei neuen Eingaben angestrebt. Zwar ist es theoretisch möglich, mit neuronalen Netzen mit einer verdeckten Schicht und Neuronen der oben beschriebenen Arbeitsweise jede beliebige stetige Abbildungen von einem Eingabe- auf einen Ausgaberaum zu approximieren [Her 91]. Ein einfaches Patentrezept für beliebige Aufgaben zur Wahl der geeigneten Netzarchitektur und des Lernablaufs gibt es allerdings nicht.

Prinzipiell steht und fällt der Lernerfolg mit der Zusammenstellung der Trainingsdaten. Ein schlecht repräsentiertes Problem kann auch von neuronalen Netzen meist nicht befriedigend gelöst werden.

Radial Basis Functions (RBF)

Im folgenden sollen kurz die Unterschiede zwischen den "klassischen" Feedforward-Netzen und Radial-Basis-Functions genannt werden. Zum praktischen Arbeiten mit RBFs siehe auch Anhang "Training von Radial-Basis-Funktion Netzen mit dem Simulator SNNS".

RBFs sind ebenfalls Feedforward-Netze, sie stammen aus der Theorie der klassischen Approximationstechniken. Sie eignen sich besonders zur Approximation mehrdimensionaler Funktionen und für Aufgaben der Musterklassifikation [Vog 92].

Ihr wesentliches Merkmal liegt in Berechnung der Netzeingabe und Aktivierung der verdeckten Neuronen. Jedem verdeckten Neuron j wird ein sogenannter Zentrumsvektor w_{ij} zugeordnet, welcher durch die Gewichte zur Eingangsebene festgelegt ist. Die Netzeingabe eines Neurons bezüglich einer bestimmten Eingabe berechnet sich hier jedoch nicht durch eine gewichtete Summe, sondern ergibt sich aus der euklidischen Distanz zwischen dem Eingangsvektor und seinem Zentrumsvektor:

$$net_j = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - w_{ij})^2} \quad (2.23)$$

Die Aktivierung wiederum berechnet sich nach einer sogenannten Zentrumsfunktion, welche üblicherweise dann maximal wird, wenn der Abstand einen Wert von Null hat (Eingabe- und Zentrumsvektor sind dann identisch) und für größer werdende Abstände gegen Null geht. Oft wird hier die Gaußglockenfunktion gewählt:

$$a_j = \exp(-p_j \text{net}_j^2) \quad (2.24)$$

Der Parameter p_j stellt die Breite der Gaußglocke ein. Netzeingaben, welche sich stark von den gespeicherten Zentrumsfunktionen unterscheiden, führen somit zu einer geringen Aktivierung der verdeckten Neuronen.

Die anzupassenden Parameter sind die Lage der Zentrumsvektoren, die Breite der Zentrumsfunktionen, sowie die Gewichte von der verdeckten zur Ausgangsschicht. Das Lernverfahren verläuft ebenfalls überwacht bei Minimierung des quadratischen Fehlers zu einer Trainingsmenge.

RBF eignen sich besonders zur Nachbildung lokaler Strukturen in einer Datenbasis. Da Halbleitersensoren aufgrund ihrer Mikrostruktur (Perkolationseffekte) und der Wirkungsweise von Oberflächenkatalysatoren dazu neigen können, insbesondere bei niedrigen Gaskonzentrationen einen Anlaufbereich in der Kennlinie aufzuweisen, sollen auch diese speziellen neuronalen Netze auf Eignung untersucht werden.

2.2.1.2 Polynomnetze

Die Erzeugung von Polynomnetzen zur modellfreien Approximation wurde mit dem Programm AIM vorgenommen. Dessen ausführliche Beschreibung findet sich im Handbuch [AIM 93], hier soll kurz die Funktionsweise des Programms und der Aufbau der Netze skizziert werden.

AIM ist ein selbstlernendes Programm zur Konstruktion von feed-forward-Polynomnetzen anhand von Trainingsdaten. Die Struktur der Netze ist nicht von vorneherein festgelegt, sondern wird im Laufe des Lernverfahrens von AIM selber entwickelt. Das Programm beginnt mit einfachen Netzmodellen und geht nur dann zu komplexeren über, wenn damit eine bessere Approximation des Problems erwartet werden kann.

Das Konstruktionskriterium ist dabei der sogenannte "predicted squared error" (PSE). Er stellt eine Schätzung eines zu erwartenden Testfehlers dar und darf nicht mit dem Fehler in der sogenannten Trainingsmenge ("fitting squared error": FSE) verwechselt werden (wichtiger Unterschied zu vielen klassischen Verfahren). Der Zusammenhang zwischen PSE und FSE wird über die Gleichung

$$PSE = FSE + KP \quad (2.25)$$

hergestellt, wobei KP ein aus der Komplexität der realen Zusammenhänge folgender Zusatzterm ist. Dieser Term kann nur geschätzt werden, dazu benutzt AIM den Ansatz:

$$KP = cpm \cdot \frac{2K}{N} \cdot s_p^2. \quad (2.26)$$

Dabei sind cpm der sogenannte "complexity penalty multiplier", K die Zahl freier Koeffizienten des Netzes, N die Zahl der Trainingsbeispiele und s_p^2 eine Annahme zur Fehler-Varianz. Der Parameter cpm ist hierbei die vom Anwender einstellbare Größe. Sein optimaler Wert ist problemabhängig und muß in Experimenten ermittelt werden.

Die fertigen Polynomnetze bestehen aus verschiedenen funktionellen Knoten. Die sogenannten "Normalizer" (N) am Netzeingang transformieren die Eingangsdaten auf ein Intervall mit Mittelwert 0 und Varianz 1. "Unitizer" (U) am Netzausgang kehren die Normalisierung auf das Intervall der Ausgangsdaten um. "White"-Elemente bilden eine gewichtete Summe ihrer Eingänge, "Single"-, "Double"- und "Triple"-Elemente sind Polynome 3. Ordnung mit 1, 2, bzw. 3 Eingängen, dort werden auch Kreuzterme zwischen diesen zugelassen. Über diese können bei Anwendung in der Gassensorik auch Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Gasen beschrieben werden.

Im Anhang "Training und Test von Polynomnetzen mit dem Programm AIM" wird eine kurze Beipielsetzung zum Gebrauch von AIM gegeben.

2.2.2 Beschreibung des Übertragungsverhaltens von Sensoren

In der Signalverarbeitung lassen sich Gassensoren als lineare oder nicht-lineare Übertragungssysteme auffassen. Die Ausgangsgröße des Sensors $y(t)$ (z.B. Leitwert ohne Grundleitwertanteil) hängt bei festgehaltenen Betriebsbedingungen von den Eingangsgrößen $u_i(t)$ (z.B. Konzentration von Gas i) und der Vorgeschichte des Sensors ab.

Im einfacheren Fall, daß in der Sensorumgebung nur eine Gassorte vorhanden ist und er keine Vorgeschichte hat ($y(0) = 0$, $u(0) = 0$, für $t < 0$), gilt, daß der Sensor auf eine gegebene Eingangsfunktion $u(t)$ mit einer eindeutig bestimmten Ausgangsfunktion $y(t)$ antwortet. Er stellt somit eine eindeutige Abbildung Φ der Eingangsfunktion $u(t)$ auf die Ausgangsfunktion $y(t)$ her. Man schreibt:

$$y = \Phi(u) \quad (2.27)$$

Bemerkungen zur Linearität/Nichtlinearität von Übertragungsgliedern: Ein Übertragungsglied heißt linear, wenn es aus der Linearkombination $c_1 \cdot u_1(t) + c_2 \cdot u_2(t)$ mit beliebigen Konstanten c_i und Eingangsfunktionen u_i die entsprechende Linearkombination $c_1 \cdot y_1(t) + c_2 \cdot y_2(t)$ am Ausgang erzeugt, wobei $y_1(t)$ die Ausgangsgröße zu $u_1(t)$ und $y_2(t)$ die von $u_2(t)$ ist:

$$\Phi(c_1 \cdot u_1(t) + c_2 \cdot u_2(t)) = c_1 \cdot y_1(t) + c_2 \cdot y_2(t) = c_1 \cdot \Phi(u_1) + c_2 \cdot \Phi(u_2) \quad (2.28)$$

Bei linearen Systemen läßt sich Glg. (2.27) bei Anwendung der Laplacetransformation in die einfache Form

$$Y(s) = G(s) \cdot U(s) \quad (2.29)$$

überführen (zur Herleitung siehe [Föl 90]), wobei der Operator Φ in Glg. (2.27) im Bildbereich einfach aus der Multiplikation von $U(s)$ mit der Funktion $G(s)$ besteht. Er hängt dann einzig von der Beschaffenheit des Übertragungsgliedes, nicht aber von Ein- und Ausgangsgrößen ab, ist also für alle Eingangsfunktionen die gleiche komplexe Funktion. Diese Funktion $G(s)$ wird auch Übertragungsfunktion genannt. Sie läßt sich sehr einfach aus der Impuls- oder Sprungantwort des Systems bestimmen (siehe hierzu [Azi 83], [Bes 88], [Föl 90]).

Ein "angenehmer" Aspekt der Beziehung (2.29) mit Blick auf die Gassensorik wäre, daß sie sich sehr einfach umkehren ließe:

$$U(s) = G^{-1}(s) \cdot Y(s) \quad (2.30)$$

Die Gaskonzentrationen ließen sich sehr einfach durch Anwendung der Umkehrung der Übertragungsfunktion auf die Leitwerte bestimmen.

2.2.2.1 lineare Sensoren

Im Falle getasteter linearer Systeme mit fester Abtastrate $\Delta t = 1$ kann die Ausgangssequenz $y(t)$ anhand einer Differenzgleichung der Form

$$y(n) = \sum_{k=1}^N a_k \cdot y(n-k) + \sum_{k=0}^M b_k \cdot u(n-k) \quad (2.31)$$

berechnet werden. Die $M+1$ Koeffizienten b_k und die N Koeffizienten a_k sind konstant und definieren eine lineare Filter-Response. Durch Anwendung der z -Transformation [Föl 90]

$$X(z) = \sum_{n=0}^{\infty} x(n) \cdot z^{-n} \quad , z \in \mathbb{C} , \quad (2.32)$$

auf Gleichung (2.31), mit $X(z)$ als Z -Transformierter des diskreten Signals $x(n)$ und z als einer komplexen Variable, erhält man

$$Y(z) = H(z) \cdot U(z) \quad (2.33)$$

mit

$$H(z) = \frac{\sum_{k=0}^M b_k \cdot z^{-k}}{1 - \sum_{k=1}^N a_k \cdot z^{-k}} \quad (2.34)$$

$H(z)$, welche auch Systemfunktion genannt wird, hängt einzig von den dynamischen Eigenschaften des Systems ab und nicht von Sensorein- oder -ausgang. Sie läßt sich über die Impulse- oder Sprungantwort des Systems ermitteln. Durch Kenntnis von $U(z)$ und $H(z)$ kann die Sensorausgabe $y(t)$ durch Anwendung von Glg. (2.33) und Rücktransformation von $Y(z)$ in den Zeitbereich berechnet werden.

Das dynamische Systemverhalten, welches durch $H(z)$ vollständig beschrieben ist, wird oftmals durch eine Zerlegung in Verstärkung und Phase zwischen Ein- und Ausgabe visualisiert. Hierz ist aus der System- eine sog. Transferfunktion $H(f)$ mit f als Frequenz zu berechnen:

$$H(f) = H(z) \Big|_{z=e^{i2\pi f}} \quad (2.35)$$

Die Auftragung von Amplitude und Phase über der Frequenz f wird auch Bode-Diagramm genannt.

2.2.2.2 Nichtlineare Sensoren, Einsatz neuronaler Netze zur Verarbeitung zeitabhängiger Sensorsignale

Bei Halbleiter-Gassensoren ist die Gleichung (2.28) i.A. aber nicht erfüllt, dies folgt aus der Nichtlinearität der Kennlinien und den Abhängigkeiten der Zeitkonstanten von den Gaskonzentrationen. Dadurch kompliziert sich zunächst die Bestimmung des Operators Φ . Eine Modellierung des Sensorverhaltens bei Gasangeboten hat unter anderem dieses zum Ziel. Zweitens läßt sich die Umkehrung von Glg. (2.27) häufig nur numerisch vornehmen, eine allgemeine einfache Beziehung wie in Glg. (2.30) läßt sich nicht formulieren. Gesucht wird somit ein nichtlinearer Filter, der aus der Zeitreihe der Sensorleitwerte die Rekonstruktion der zugehörigen Gaskonzentrationen gestattet.

Bei der Konstruktion solcher Filter sind zwei Fälle zu unterscheiden:

- 1.) Für den Operator Φ bzw. den inversen Operator läßt sich eine analytische Form (Integral-, Differentialgleichung, ...) angeben. Hierzu sollen auch Approximationen des Operators gehören. Im diesem Fall lassen sich die Gaskonzentrationen numerisch bestimmen (siehe oben).
- 2.) Für Φ und seine Umkehrfunktion läßt sich keine analytische Form angeben. Hier kann man auf Verfahren der modellfreien Approximation zurückgreifen. Eine Möglichkeit ist hierbei, ein neuronales Netz darauf zu trainieren, anhand einer Meßreihe von Leitwerten

die zugehörigen Gaskonzentrationen zu berechnen. Zu deren Adaptierung ist es zunächst notwendig, die sogenannten Trainingsdaten bzgl. der dynamischen Sensoreigenschaften aufzunehmen. Dazu ist die Sensorresponse $y(t)$ zu variierenden Eingangskonzentrationen $u(t)$ zu messen. Sequenzen mit Zufallswerten für die Gaskonzentrationen haben sich hierfür als besonders geeignet erwiesen [Bla 95]. Weitere Details zu den verschiedenen Verfahren finden sich in der Diskussion.

2.2.2.3 Modell Validierungstests für dynamische nicht-lineare Systeme

Modell Validierungstests sind Verfahren, mit welchen sich Defizite in Modellanpassungen untersuchen lassen. Während sich in Simulationen die korrekte Berechnung von Ausgangswerten anhand künstlicher Eingangsdaten leicht überprüfen läßt, muß man sich in der Praxis mit dem zusätzlichen Problem auseinandersetzen, daß ein zugrundeliegendes Modell oftmals unbekannt ist.

Eine notwendige Bedingung für eine gute Modellierung eines dynamischen Systems ist die nicht-Vorhersagbarkeit der Schätzfehler $e(t)$. Die folgenden Bedingungen sind dabei zu erfüllen [Bil 92]:

$$\Phi_{ee}(\tau) = E[e(t-\tau) \cdot e(t)] = \delta(\tau) \quad (2.36)$$

$$\Phi_{ue}(\tau) = E[u(t-\tau) \cdot e(t)] = 0 \quad (2.37)$$

$$\Phi_{u^2e}(\tau) = E[(u^2(t-\tau) - u'^2(t)) \cdot e(t)] = 0 \quad (2.38)$$

$$\Phi_{u^2e^2}(\tau) = E[u^2(t-\tau) - u'^2(t-\tau) \cdot e^2(t)] = 0 \quad (2.39)$$

$$\Phi_{e(eu)}(\tau) = E[e(t) \cdot e(t-1-\tau) \cdot u(t-1-\tau)] = 0 \quad (2.40)$$

In der Praxis werden oft die normalisierten Korrelationen berechnet

$$\Phi_{\Psi_1\Psi_2}(\tau) = \frac{\sum_{i=1}^{N-\tau} \Psi_1(t) \cdot \Psi_2(t+\tau)}{\left[\sum_{i=1}^N \Psi_1^2(t) \cdot \sum_{i=1}^N \Psi_2^2(t) \right]^{1/2}} \quad (2.41)$$

Durch die Normalisierung wird der Wertebereich unabhängig von der Signalstärke auf das Intervall $[-1; +1]$ beschränkt.

Diese Tests wurden für die Klasse analytischer nicht-linearer dynamischer Systeme abgeleitet. Auch wenn neuronale Netze für die Anpassung an weitere Klassen von Funktionen eingesetzt werden können, stellen sie eine wertvolle Hilfe bei deren Untersuchung zur modellfreien Approximation dynamischer Systeme dar.

2.2.3 Evolutionsstrategien zur Parameteroptimierung

Eine umfassende Darstellung zu Theorie und Praxis von Evolutionsstrategien für Optimierungsprobleme findet sich in [Schön 94]. Die Evolutionsstrategien (ES) wurden an der TU Berlin von I. Rechenberg und H.-P. Schwefel entwickelt.

Bei ES-Algorithmen wird im Allgemeinen das Individuum als das zu optimierende Objekt betrachtet. Die Merkmale des Individuums, die für die Optimumsuche relevant sind, werden auf reelle Zahlen abgebildet, so daß ein Individuum durch einen Vektor reeller Zahlen ausreichend beschrieben ist. Dieser Vektor wird während eines Evolutionsprozesses mittels geeigneter Operatoren zur Rekombination und Mutation verändert. Anschließend werden die Individuen einer Population einer Selektion aufgrund einer durch das Optimierungsproblem vorgegebenen Zielfunktion unterzogen.

Die Nachahmung von Genrekombinationseffekten in der Natur führt zu Operatoren, die die Objektparameter mehrerer Individuen mischen. Es werden vor allem folgende Rekombinationsarten unterschieden:

- diskrete Rekombination : hier stammt jede Komponente des rekombinierten Individuums mit gleicher Wahrscheinlichkeit von einem der n Eltern.
- intermediäre Rekombination : jede Komponente des rekombinierten Individuums enthält den Mittelwert der entsprechenden Komponenten der n Eltern.

In Anlehnung an das biologische Prinzip, daß Nachkommen ihrer Eltern meist in gewisser Weise ähneln, und sprunghafte, große Mutationen im allgemeinen weniger häufig auftreten als geringe Veränderungen, wird der Mutationsoperator als komponentenweise Addition normalverteilter Zufallszahlen definiert. Mutation der Objektparameter:

$$X_{i,\text{mutiert}} = X_i + N_0(S_i) \quad i = 1, \dots, n \quad (2.42)$$

Dabei ist $N_0(S)$ der Vektor unabhängiger gaussverteilter Zufallszahlen mit Mittelwert 0 und den Standardabweichungen S_i .

Oft wird eine Regelung der Mutationsschrittweiten durch Adaptierung der Mutationsrate während des Optimierungsprozesses vorgeschlagen. Hier können z.B. nach Rechenberg die einzelnen Standardabweichungen mit einem konstanten Faktor α multipliziert oder dividiert werden. Welche dieser Rechenoperationen durchgeführt werden soll, kann mittels einer gleichverteilten Zufallsvariablen entschieden werden. Die zufallsgesteuerte Bestimmung der Rechenoperation ist dabei für jede Standardabweichung getrennt durchzuführen. Normalerweise wird bei $n < 100$ Parametern ein Schrittweitenänderungsfaktor von $\alpha = 1,3$ empfohlen, ansonsten ist α zu verkleinern.

Die einfachste Form ist die (1+1) ES. Hierbei wird aus einem Urindividuum ein zweites durch Verdopplung erzeugt (in Anlehnung an die DNS – Replikation). Das Urindividuum besteht aus einem Vektor reeller Zahlen, die z.B. die Parameter einer Funktion sind. Im nächsten Schritt wird das Duplikat (Kind) zufällig mutiert, indem jedem Parameter des Vektors ein kleiner Wert addiert oder subtrahiert wird. Abschließend wird das neue, mutierte Kind, qualitativ mit seinem Eltern-Vektor verglichen. Es kommt zum "survival of the fittest". Je nachdem, für welchen Vektor die Qualitätsfunktion den besten Wert zurückliefert, überlebt dieser, und wird für die gleiche Prozedur herangezogen. Die Qualitätsfunktion bewertet, wie gut das zu erzielende Ergebnis mit den Werten übereinstimmt, die mit einem der Parametervektoren erzeugt worden sind. Dieser Algorithmus wird solange durchlaufen, bis keine Verbesserung mehr erreicht werden kann, siehe auch Abb. 2.12. Rechenberg nannte diese Strategie :

"Individuum erzeugt mutierten Nachkommen, der bessere überlebt"

Eine verfeinerte Variante ist die sogenannte $(\mu+\lambda)$ -ES. Hierbei werden aus μ Eltern λ -Nachkommen erzeugt, von denen μ überleben. Wobei μ und λ immer so zu wählen sind, das $\lambda \geq \mu \geq 1$ gilt. Die Erzeugung von mutierten Nachkommen bleibt im wesentlichen gleich, wie bei (1+1) ES, wobei auch hier nach einem Vermehrungsschritt wieder Eltern und Kinder bewertet werden. Das hat den Vorteil, daß auch über mehrere Generation die Qualität des Besten nie schlechter werden kann. Als Abbruchkriterium wählt man auch hier den Stillstand der Qualitätsverbesserung, siehe Abb. 2.13. In Kurzform läßt sich die $(\mu+\lambda)$ -ES auch in einem Satz beschreiben.

" μ Individuen bilden $\mu/2$ Paare, jedes Paar bildet λ Nachkommen durch Rekombination und Mutation, die besten μ der Gesamtpopulation überleben"

Bei den in dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen wurde zumeist die letztgenannte Strategie verwendet. Details werden bei den in der Diskussion präsentierten Ergebnissen beschrieben.

Der Vorteil der ES besteht darin, das nach sehr komplexen und zusammengesetzten Zielfunktionen optimiert werden kann. Anwendungen in dieser Arbeit betreffen hierbei unter anderem die Erkennungs- und Fehlalarmsicherheit bei Branderkennungsalgorithmen. In diesem Zusammenhang wurde auch die Adaptierung eines Neuro-Klassifikators zur Zustandserkennung mit ES untersucht.

2.2.4 Anforderungen an Systeme, Gassensorik in sicherheitsrelevanten Anwendungen

Die Verbindung von Gassensoren mit Signalverarbeitungsmethoden wie neuronalen Netzen oder Fuzzy Logic wirft Fragen an die Prüfbarkeit der Gassensorsysteme auf. So sind beim Einsatz von Geräten zur Überwachung brennbarer oder toxischer Gase als Geräteher-

steller oder Anlagenbetreiber eine Reihe von Randbedingungen zu beachten. Zunächst existieren für die Prüfung und die Leistungsanforderungen derartiger Geräte bereits eine Reihe von Normen und Vorschriften, z.B. :

- die europäischen Normen EN 50054-58 für Geräte zum Aufspüren und Messen brennbarer Gase
- die europäische Richtlinie "ATEX 100a", welche den Betrieb von Anlagen und Geräten in explosionsgefährdeter Umgebung behandelt
- Vorschriften der deutschen Berufsgenossenschaften für die Überwachung toxischer Gase

Weitere Normen und Vorschriften sind in Vorbereitung:

- die DIN 43752 als deutscher Entwurf mit Prüfungsvorschriften und Anforderungen für Geräte zum Aufspüren und Messen brennbarer Gase mit Digitalelektronik.
- ein CENELEC-Entwurf zur Überwachung toxischer Gase

Schließlich finden weitere Absprachen zwischen Prüfinstitutionen und Geräteherstellern zur Auslegung allgemeiner Geräteanforderungen bei der Geräteentwicklung statt. In den genannten Vorschriften finden sich eine Reihe von Prüf- und Testmaßnahmen an die Auswertesoftware, welche auch den Gebrauch neuronaler Netze tangieren. So werden reine "black-box"-Lösungen nicht akzeptiert, gleiches gilt für selbstorganisierende Systeme oder sehr komplexe Netzmodelle, welche von der Prüfstelle nicht nachvollzogen werden können.

Für die genannten Bereiche existieren somit Anforderungsprofile für die Systeme. Aus diesen lassen sich dann Anforderungsprofile für die Sensoren ableiten, hinsichtlich derer die Sensorherstellung optimiert werden kann [Bla 97 b]. Aber auch die Auswertung der Sensorsignale wird dadurch mit Randbedingungen versehen.

Hinsichtlich der in dieser Arbeit diskutierten Schwelbranderkennung ist die Unterdrückung von Fehlalarmen von gleicher Bedeutung wie die Früherkennung von tatsächlichen Bränden: bei einer Größenordnung von 100 installierten Geräten in einer Großanlage würde eine Rate von einem Fehlalarm pro Gerät und Jahr dazu führen, daß das Gesamtsystem im Schnitt zwei Fehlalarme pro Woche auslöst. Ein derartiges System würde innerhalb kürzester Zeit das Vertrauen des Betreibers verlieren und abgeschaltet werden. Da die Fehlalarme meist aus störenden Umwelteinflüssen resultieren, muß deren Reduktion durch das Auswertungsverfahren zur Gefahrzustandserkennung vorgenommen werden.

Ein Übersichtsartikel zum Stand anwendungsspezifischer Anforderungsprofile für Gassensoren findet sich in [Bla 97 b].

3.) Experimentelles

Übersicht

3.1	SnO₂-Dickschichtsensoren	39
3.1.1	SnO ₂ -Dickschicht ohne Zusätze auf Interdigitalstruktur.....	39
3.1.2	SnO ₂ -Dickschichten mit Pd	39
3.1.3	SnO ₂ -Dickschicht mit HMDS-Beschichtung	40
3.1.4	Sensoren TGS 812, 813, 830 und 832 von Taguchi.....	40
3.2	Messung der statischen und dynamischen Leitwerteigenschaften der Gassensoren	41
3.2.1	Computergesteuerte Gasmischanlage	41
3.2.2	Meßverfahren.....	41
3.2.2.1	Zweipunkt-Leitfähigkeitsmessungen	41
3.2.2.2	Temperaturmessung an den Sensorsubstraten	42
3.2.3	Meßablauf	43
3.3	Sensoreinsatz in realer Umgebung zur Schwelbranderkennung.....	44
3.3.1	Einführung in die Schwelbrandproblematik	44
3.3.2	Gasemissionen aus heißer Kohle	44
3.3.3	Gassensormeldeinheit.....	45
3.3.4	Feldversuche in einer Bekohlungsanlage.....	45
3.3.4.1	Die Bekohlungsanlage des Braunkohlen-Kraftwerks Niederaußem der RWE AG.....	45
3.3.4.2	Versuchsabläufe	46

3.1 SnO₂-Dickschichtsensoren

Es wurden Leitwertmessungen bei Angeboten von CO, H₂ sowie organischen Lösungsmittelgemischen an SnO₂-Dickschichtsensoren vorgenommen, welche sich im Aufbau und Präparation der sensitiven Schicht unterscheiden. Die verschiedenen Sensortypen werden in den folgenden Abschnitten 3.1.1 bis 3.1.4 beschrieben.

3.1.1 SnO₂-Dickschicht ohne Zusätze auf Interdigitalstruktur

Dieser Sensor läßt sich unter der Typenbezeichnung GGS 7000 von der Fa. Umweltsensortechnik (Geraberg) beziehen. Abb. 3.1 zeigt schematisch den Aufbau des Sensorsubstrats, welches aus Al₂O₃ besteht. Auf der Vorderseite findet sich eine Pt-Interdigitalstruktur. Die Länge der Elektroden beträgt 2,2 mm, die Höhe 1 µm, die Breite 60 µm und der Abstand zweier Elektroden 50 µm. Auf diese Struktur wird die SnO₂-Schicht im Siebdruck aufgebracht. Edelmetallzusätze wurden keine beigegeben. Die Heizbahn ist auf der Rückseite des Substrats aufgebracht, die damit in gutem thermischen Kontakt zur SnO₂-Schicht steht und eine Temperaturregelung gestattet. Der Sensor ist in einem TO-5-Gehäuse untergebracht (Abb. 3.2).

Ein Ziel der Interdigitalstruktur ist, den Einfluß möglicher Kontakteffekte bei Adsorption von Gasen für die Leitwertänderung stärker auszunutzen. [Weim 92] hat in frequenzabhängigen Leitwertmessungen (Impedanzspektroskopie) gezeigt, daß bei Angeboten von NO₂ auf undotierte SnO₂-Proben der Kontaktverarmungsbereich den wesentlichen Teil der Leitwertänderung steuert.

Die Abb. 3.3 zeigt die Oberfläche der gassensitiven Schicht eines solchen Sensors bei 214.000-facher Vergrößerung (aus [Ulr 99]). Zu erkennen sind die einzelnen Körner mit einer breiten Verteilung von Korngrößen zwischen 10-100 nm. Nach [Ulr 99] entsprechen die größeren Körner zur Stabilisierung beigemengtes SiO₂, die kleineren entsprechen den gassensitiven SnO₂. Sie besitzen näherungsweise Kugelgestalt, ihr durchschnittlicher Durchmesser beträgt ca. 65nm.

Die Abb. 3.4 zeigt die Oberfläche der gassensitiven Schicht nach längerem Gebrauch bei 810-facher Vergrößerung (aus [Ulr 99]). Die Wölbungen und Risse mit Längen von mehreren 10 µm werden in [Ulr 99] durch Nachsinterungseffekte erklärt. Dort wird auch das Vorliegen von kompakten Korn-Clustern beschrieben, die auf dem gleichen Effekt beruhen könnten. Diese Cluster wiesen kaum Zwischenräume auf, durch die das Gas hindurchdiffundieren könne. Da die dem Gas exponierte Fläche geringer sei, als bei porösen Strukturen, sei eine Abnahme der Gassensitivität zu vermuten.

3.1.2 SnO₂-Dickschichten mit Pd

Die Sensortypen GGS 1000 und GGS 2015 der Firma Umweltsensortechnik sind mit einer Pd-Dotierung versehen (zur Wirkungsweise der Katalysatoren siehe 2.1.3). Das Substrat besteht ebenfalls aus Al₂O₃, auf der Vorderseite befinden sich außen Pt-Elektroden. Dazwischen ist eine Pt-Mäander aufgebracht, welche als Heizbahn dient. Diese ist durch eine Isolationsschicht (Glas) abgedeckt. Auf dieser Isolation befindet sich die SnO₂-Schicht, welche die Pt-Elektroden verbindet.

Die SnO₂-Schicht ist mit 1% Pd dotiert und wird im Siebdruckverfahren aufgebracht. Auch hier läßt sich eine Temperaturregelung vornehmen, bei der die Heizbahn als Temperatursensor genutzt wird. Der Sensor GGS 1000 bzw. 2015 ist ebenfalls in einem TO-5-Gehäuse untergebracht.

3.1.3 SnO₂-Dickschicht mit HMDS-Beschichtung

Dieser Sensor entspricht im Aufbau dem vorhergehenden Typ GGS 1000, jedoch besitzt er eine zusätzliche Beschichtung der gassensitiven Schicht mit Hexamethyldisiloxan (HMDS), wodurch er eine hohe Selektivität auf Wasserstoff aufweist. Seine Typenbezeichnung bei der Firma Umweltsensortechnik lautet GGS 6000.

3.1.4 Sensoren TGS 812, 813, 830 und 832 von Taguchi

Es wurden vier verschiedene kommerzielle Sensortypen der Firma Taguchi auf ihr Leitwertverhalten bei Angeboten organischer Lösungsmittelgemische untersucht. Die folgende Tabelle stellt die Typen und Anwendungsgebiete nach [Fig 91] zusammen:

Sensor	Anwendungsgebiete
TGS 812	Hohe Empfindlichkeit gegenüber CO, Ammoniak, SO ₂ , Alkohol, Toluol, Xylen, hohe QE zu organischen Lösungsmitteln, Konzentrationsbereich: 50-5000 ppm, geringe Empfindlichkeit zu Methan
TGS 813	Brennbare Gase (Methan, Propan, Butan), Konzentrationsbereich: 500-10000 ppm, geringe Empfindlichkeit zu Alkoholen und CO
TGS 830	Kältemittelsensor (hohe Empfindlichkeit zu FCKWs), Freon, R-113, R-22, Konzentrationsbereich: 100-3000 ppm
TGS 832	Kältemittelsensor, Freon, R-134a

Alle aufgeführten Sensoren sind in Dickschicht-Technik hergestellt, in Abb. 3.5 [Fig 91] ist ihr Aufbau schematisch zu sehen. Auf einem keramischen Hohlzylinder sind zwei Elektroden aufgebracht, darauf befindet sich eine SnO₂-Sinterschicht. Die einzelnen Typen unterscheiden sich in der Zugabe von Edelmetallkatalysatoren. Genauere Angaben zur Zusammensetzung können nicht gegeben werden. Im Hohlzylinder befindet sich ein Heizfilament. Es gibt keine direkte Verbindung zwischen Heizung und Substrat. Der Sensor ist in einem Nylon-66-Gehäuse untergebracht.

Die typische Heizspannung beträgt 5V, dabei haben die Sensoren eine Temperatur von ca. 240°C [Fig 91].

3.2 Messung der statischen und dynamischen Leitwerteigenschaften der Gassensoren

3.2.1 Computergesteuerte Gasmischanlage

Die Leitwertmessungen an SnO₂ Sensoren bei Angeboten von CO, H₂ sowie organischen Lösungsmitteln wurden mit einer computergesteuerten Gasmischanlage vorgenommen. Die Gasangebote müssen reproduzierbare Gemische hinsichtlich der Konzentrationen der Einzelkomponenten und der absoluten Feuchte sein. Ein Schema des verwendeten Gasmischers ist auf Abb. 3.6 zu sehen [Lin 96].

Die Prüfgasflaschen und die Gasflasche mit trockener synthetischer Luft (79,5% N₂, 20,5% O₂) sind über sogenannte Druckminderer an je einen Massendurchflußregler (MFC = mass flow controller) angeschlossen. MFC 1 (0 - 1,2 l/h) und MFC 2 (0 - 0,6 l/h) stellen die Flüsse der Prüfgase ein, MFC 3 und 4 (je 0 - 10 l/h) die von trockener und feuchter synthetischer Luft. Die Flüsse durch die einzelnen MFCs werden über Analogwerte vorgegeben. Die verwendeten MFCs stellen reproduzierbare Flüsse ein, wenn diese mindestens 5% des Maximalwertes betragen. Die Einstellzeiten liegen in der Größenordnung von 5s.

Die Zusammensetzung der Gasgemische wird über die Einzelflüsse der Prüfgase, sowie der feuchten und trockenen synthetischen Luft bestimmt. Bei der Einstellung von definierten Konzentrationen und Feuchtwerten bei festem Gesamtfluß wird zunächst der notwendige Fluß durch die Prüfgas-MFCs eingestellt. Die relative Feuchte des Gemischs wird durch den Fluß über einen "Bubbler" mit destilliertem Wasser geregelt. Die synthetische Luft in diesem Zweig ist zunächst mit ca. 100% rel. Feuchte gesättigt. Die relative Feuchte des Gasgemischs wird schließlich über den Fluß von trockener synthetischer Luft eingestellt. Die Prüfgase werden entweder dem Strom feuchter Luft oder der Abluftanlage zugeleitet, dies wird über ein 3-Wege-Ventil eingestellt. Wenn die Prüfgase in den Strom synthetischer Luft geleitet werden, wird der Strom trockener Luft dahingehend geregelt, daß die relative Feuchte des Gesamtgemischs und dessen Gesamtfluß konstant bleiben.

Die Konzentrationsprofile der Gasgemische in den Messungen, die Ventilsteuerungen und die Meßwertaufnahme werden über einen PC gesteuert.

Die Sensoren sind in Probenkammern untergebracht, deren Innenvolumen beträgt bei Sensoren der Fa. Figaro ca. 10 ml, bei UST-Sensoren ca. 2,5 ml [Die 93]. Abschätzungen zu den Gaswechselzeiten in den Probenkammern lassen sich durch Berechnung der erforderlichen Zeit zum Austausch des Gasvolumens bei vorgegebenen Gesamtfluß vornehmen. Bei typischen Werten von 20 l/h erhält man so ca. 1,8 s für die große und 0,5 s für die kleine Kammer.

3.2.2 Meßverfahren

3.2.2.1 Zweipunkt-Leitfähigkeitsmessungen

In dieser Arbeit wurden Gleichspannungsmessungen an den in 3.1 vorgestellten Sensortypen vorgenommen. Die Sensorelemente weisen oft ein nicht-ohmsches Verhalten in den Strom-Spannungs-Kennlinien auf, besonders deutlich ist dies bei Sensoren mit Interdigitalelektroden. Die Nichtlinearitäten rühren von den Metall-Halbleiter-Übergängen her, ein solcher Übergang stellt eine Schottky-Diode dar. Das elektrische Verhalten dieser Senso-

ren bei Gleichspannungsmessung läßt sich durch zwei entgegengesetzte Schottky-Dioden mit jeweils parallel geschaltetem ohmschen Widerstand beschreiben [Weim 92].

Sind die Dioden und Widerstände jeweils gleich, so ergeben sich symmetrische Kennlinien, andernfalls werden sie unsymmetrisch. Dieser Fall kann durch Unterschieden an den Metall-Halbleiterkontakten oder im fortwährenden Sensorbetrieb durch sog. Migrationseffekte auftreten. Beim Gleichspannungsbetrieb setzt eine Ionenwanderung in der Sinterschicht zu den Metall-Halbleiterübergängen ein und verändert deren elektronische Eigenschaften.

Die Messung der Leitwerte erfolgte über ein Digitalmultimeter Model 2000 der Fa. Keithley. Die Sensorleitwerte werden über ein Konstantspannungsverfahren gemessen. Ein Operationsverstärker regelt seine Ausgangsspannung so ein, daß die Spannungsdifferenz an seinen Eingängen Null ist. Der Spannungsabfall über dem Sensor R_S bleibt dabei immer konstant, der Sensorstrom ist gleich dem Strom durch den ohmschen Referenzwiderstand R_{ref} . Der Spannungsabfall über dem Referenzwiderstand wird gemessen und in den Sensorleitwert umgerechnet.

Das Digitalmultimeter besitzt eine automatische Meßbereichswahl. Diese Einstellung ist optional und kann bei Bedarf abgeschaltet werden. Bei der Meßwertaufnahme nimmt das Digitalmultimeter für jede Messung eine Mittelung über einen Zeitraum vor, welcher vom Gasmischprogramm eingestellt wird. Die Meßdauer beträgt typisch 25 ms.

3.2.2.2 Temperaturmessung an den Sensorsubstraten

Die Sensoren der Fa. UST lassen eine einfache Messung ihrer Substrattemperatur zu, da die Heizbahnen (Platin, Pt 100) thermischen Kontakt zum Sensorsubstrat haben. Angaben zu Sensortemperaturen in dieser Arbeit werden unter der Annahme getroffen, daß diese homogen und für die sensitive Oberfläche und Heizungsbahn identisch sind. Die Messung der Temperatur der Heizbahnen ist über eine Widerstandsmessung möglich. Bei bekanntem Heizmaterial und -widerstand bei Raumtemperatur (20°C) läßt sich der erhöhte Widerstand bei Heizung des Substrats durch Vergleich mit einer Tabelle in die entsprechende Temperatur umrechnen.

Für die Sensoren der Fa. UST gilt zwischen Heizspannung U ($>1,5$ V) und Temperatur T die Näherung

$$T = (88,01 \cdot U/V + 252,3) [K] \quad (3.1)$$

Eine Regelung der Sensortemperatur ist durch die Schaltung auf Abb. 3.7 [Kel 96] möglich. Der Widerstand R_H der Heizbahn aus Pt-10 besitzt einen positiven Temperaturkoeffizienten. Eine Zunahme der Heizspannung hat über die größere Verlustleistung einen Temperaturanstieg zur Folge der wiederum R_H vergrößert und umgekehrt.

Der Heizwiderstand befindet sich in einer Brückenschaltung, die dann abgeglichen ist, wenn der Heizer den Soll-Widerstand korrespondierend zur Soll-Temperatur erreicht hat. Ist die Temperatur zu niedrig, steuert die Spannungsdifferenz beider Brückenzweige über einen Operationsverstärker mit nachgeschaltetem Treibertransistor die Heizleistung höher.

Die Einstellung des Soll-Widerstandes erfolgt durch ein Potentiometer im zweiten Brückenweig [Kel 96].

3.2.3 Meßablauf

Beim Aufstellen eines Gasmischprogramms zur Messung von Sensorleitwerten sind verschiedene Punkte zu bedenken. Dazu gehören die einzustellenden Gaskonzentrationen, der Gesamtfluß, die Datenaufnahmerate, Dauer der Gasangebote, die Sensortemperatur und der Meßmodus (z.B. konstante Meßspannungen bei nicht-ohmschen Sensoren).

Die Konzentrationsvorgaben im Programm dürfen nicht zu einer Über- oder Unterschreitung des regelbaren Bereichs der MFCs führen. Im Falle einer Unterschreitung ist der Gesamtfluß zu erhöhen. Bei Überschreitung wird vom Meßprogramm eine Warnung ausgegeben. Eine Änderung des Gesamtflusses während eines Meßprogramms kann Einfluß auf die Sensortemperatur haben, sofern diese nicht geregelt wird.

Bei der Untersuchung von Leitwerttransienten ist zu beachten, daß die Datenaufnahme möglichst kleiner als die Zeitkonstanten der Leitwertänderungen ist. Die Gaswechselzeiten müssen ebenfalls hinreichend klein bleiben. Eine Verkürzung der Gaswechselzeiten läßt sich durch Erhöhung des Gesamtflusses erreichen.

Zur Ermittlung der Gasempfindlichkeiten der Sensoren in Abhängigkeit von der Temperatur empfiehlt sich, die Sensoren zwischen den Gasangeboten kurz (60 s) zu hohen Temperaturen (ca. 550 - 600°C) aufzuheizen. Dadurch desorbieren Adsorbate schneller, eventuelle Änderungen im Sauerstoff-Fehlstellengleichgewicht des Sensors werden durch die Temperaturbehandlung ausgeglichen. Ein langsames Abklingen der Leitwerte auf den Grundleitwert wird verkürzt.

Insbesondere bei Messungen mit organischen Lösungsmitteln können Probleme beim Einstellen einer konstanten Konzentration im Gasmischer auftreten. Hier ist auf die Verwendung sehr kurzer Zuleitungsschläuche von den Prüfgasflaschen zum Mischer (< 0,15 m) und Vorspülzeiten durch den Gasmischer in den Abzug von mind. 20 min. zu achten.

Eine vollständige Abschirmung der Sensoren vor der Umgebungsluft im Gasmischlabor ist mit einem vertretbaren experimentellen Aufwand nicht zu erreichen. Das bedeutet, daß Anteile oxidierender oder reduzierender Gase und Dämpfe im Labor ebenfalls die Sensorleitwerte beeinflussen können. Um Störungen zu vermeiden, sollte während der Messungen vor allem auf das Hantieren mit org. Lösungsmitteln wie Ethanol, Propanol o.ä. im Gasmischlabor verzichtet werden.

3.3 Sensoreinsatz in realer Umgebung zur Schwelbranderkennung

3.3.1 Einführung in die Schwelbrandproblematik

Ein Schwelbrand ist ein unvollständiger Verbrennungsprozeß aufgrund reduzierter Sauerstoffzufuhr. Brennmaterialien für Schwelbrände können unter anderen Kohlestaub, Mehl, Hausmüll und Fett-Staub-Gemische sein. Dementsprechend treten sie häufiger in Industrieanlagen wie Kohlenkraftwerken und Mühlen, aber auch in Müllverbrennungskraftwerken oder Mülldeponien auf.

Durch eine plötzliche verstärkte Sauerstoffzufuhr kann eine Verpuffung ausgelöst werden, dabei geht der Schwelbrand in einen offenen Brand über. Gefährlich ist auch der Kontakt mit leicht entzündlichen Materialien im Laufe seiner Ausbreitung. Schwelbrände sind daher oft Vorstufen von offenen Bränden. Ein verheerendes Beispiel hierfür ist der Brand in einer Londoner U-Bahn (King`s Cross) von 1987, in dessen Verlauf 30 Menschen starben. Als Ursache wird ein Schwelbrand unter den Rolltreppen angegeben, wo ein Fett-Staubgemisch wegen eines herabfallenden Streichholzes zu schwelen begann. Zu einem bestimmten Zeitpunkt ging der Schwelbrand dann in einen offenen Brand über, welcher sich mit sehr großer Geschwindigkeit weiter ausbreitete.

In dieser Arbeit werden Methoden zur Detektion von Braunkohle-Schwelbränden in einer Bekohlungsanlage untersucht. Die Erkennung von Kohle-Schwelbränden ist wegen ihrer geringen Temperatur- und Rauchentwicklung besonders schwierig. Neben einer sicheren Detektion wird von den Brandmeldesystemen auch eine sehr hohe Falschalarmsicherheit verlangt. Herkömmliche Rauch- und Flammenmelder können diese Nebenbedingung bei der erforderlichen Nachweisempfindlichkeit nicht erfüllen. Thermokameras benötigen einen direkten Sichtkontakt zum Brandherd, was ihren Einsatz in Frage stellen kann.

Eine Möglichkeit zur Detektion kann die Gassensorik liefern, welche Gasemissionen aus dem Schwelbrand zu dessen Nachweis nutzt.

3.3.2 Gasemissionen aus heißer Kohle

Heiße Kohle emittiert in erster Linie gasförmige Produkte aus der unvollständigen Verbrennung. Hauptsächlich werden CO und H₂ gebildet, daneben kommen auch Methan und gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Aldehyde und Alkohole vor. Hinzu kommt die Desorption von vorher adsorbierten Molekülen von der Kohleoberfläche.

Bei zunehmender Temperatur nimmt der Anteil an Produkten der vollständigen Verbrennung zu, d.h. CO₂ und H₂O. Auch das Verhältnis von H₂ zu CO steigt im Verlauf eines Braunkohle-Schwelbrandes an. Diese Tatsache nutzt ein Mehrsensorgerät (Gassensormeldeinheit, kurz: GSME), welches am Institut für Angewandte Physik in Zusammenarbeit mit der RWE Energie AG entwickelt worden ist [Kel 96].

Unterschiedliche Kohlesorten hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Porosität können unterschiedliches Verhalten bezüglich der Art, den Konzentrations- und Temperaturbereichen der emittierten Gase aufweisen [Hur 85]. Braunkohle enthält ca. 0,5 bis 2 % Schwefel [Koh 93, b], darum können sich bei Erwärmung schwefelhaltige Gase (H₂S, SO₂) bilden.

3.3.3 Gassensormeldeinheit

Die Gassensormeldeinheit (GSME) ist ein zur Braunkohle-Schmelbranderkennung entwickeltes Mehrsensorgerät [Kel 96], [Koh 93, b], [Koh 95, a], welches das CO zu H₂-Verhältnis zur Detektion nutzt. Im Gerät sind drei SnO₂-Sensoren unterschiedlicher Präparation und Arbeitstemperatur mit daher differierenden Querempfindlichkeiten insbesondere zu H₂, CO und NO untergebracht. Dem NO kommt eine Bedeutung in der Detektion offener Brände zu, wie sie beim Verband der Sachversicherer (VdS) zum Test von Feuermeldern vorgenommen werden.

Sensor 1 ist ein Pd-dotierter SnO₂-Sensor mit einer zusätzlichen Behandlung von Hexamethyldisiloxan (HMDS) (GGG 6000, siehe 3.1.3). Diese Behandlung nimmt eine Verglasung der Oberfläche vor. Bei einer Arbeitstemperatur von ca. 450°C ist dieser Sensor sehr selektiv auf H₂ und CH₄.

Sensor 2 ist ein undotierter SnO₂-Sensor auf Interdigitalstruktur (GGG 7000, siehe 3.1.1). Bei einer Temperatur von ca. 230°C ist er empfindlich auf NO, aber auch auf CO und organische Lösungsmittel. Er dient daher neben dem NO-Nachweis bei offenen Bränden zusätzlich einer Falschalarm-unterdrückung bei Anwesenheit hoher Lösungsmittelkonzentrationen, wie sie beispielsweise bei Vulkanisierarbeiten an den Transportbändern auftreten können.

Sensor 3 ist ein Pd-dotierter SnO₂-Sensor (GGG 1000, siehe 3.1.2). Seine Arbeitstemperatur variiert zyklisch zwischen 150 und 250°C. Er ist selektiv auf CO.

Die Detektion der Schmelbrände nutzt die Signale der Sensoren 1 und 3. Eine Messung des CO-Gehaltes alleine ist nicht ausreichend, da die Konzentration dieses Gases durch den Transport ausgasender Kohle auf den Förderbändern ebenfalls stark ansteigen kann.

Neben den Sensoren ist in der GSME ein Mikrokontroller untergebracht, welcher die Betriebsbedingungen der Sensoren regelt, die Leitwerte der Sensoren erfaßt und eine Auswertung der Signale zur Entscheidung "Brand"/"kein Brand" vornimmt. Abb. 3.8 zeigt die Anordnung der drei Sensoren nach Entfernen der Sintermetallkappe, welche die Sensoren vor Spritzwasser und Staub schützt, ein Blockschaltbild des Systems ist auf Abb. 3.9 zu sehen.

In dieser Arbeit sind weitere Einzelheiten der GSME nicht von Belang, sie dient hier lediglich als Meßgerät zur Aufnahme der Sensorsignale bei Versuchsschmelbränden und sonstigen Ereignissen in der Bekohlungsanlage. Eine sehr detaillierte Beschreibung des Systems findet sich in [Kel 96].

3.3.4 Feldversuche in einer Bekohlungsanlage

3.3.4.1 Die Bekohlungsanlage des Braunkohlen-Kraftwerks Niederaußem der RWE AG

Die Abb. 3.10 zeigt den Querschnitt der Bekohlungsanlage in welcher Versuche mit künstlichen Braunkohle-Schmelbränden unter realistischen Umgebungsbedingungen vorgenommen wurden. Sie setzt sich aus einer Brecherei zum Zerkleinern der Braunkohle,

einer Schrägbandbrücke mit zwei Transportbändern und einem Verteilerturm für die verschiedenen Kraftwerksblöcke zusammen.

Die in dieser Arbeit untersuchten Schwelbrände wurden im Bereich der Schrägbandbrücke gezündet. Typische Betriebsbedingungen in diesem Bereich sind das Laufen der Transportbänder (jedes Band läuft ca. eine Stunde mit anschließender 2-stündiger Pause), sowie Reparaturarbeiten an den Bändern (Schweiß-, Löt- und Vulkanisierarbeiten). Beim Transport der Kohle auf den Bändern steigt die Hintergrundkonzentration an CO deutlich an, aus diesem Grund genügt die Überwachung dieses einen Gases zur Schwelbranderkennung nicht.

Das Brechen und der Transport der Kohle verursacht einen feinen Kohlestaub, der sich in der gesamten Anlage verteilt und sich auch durch häufigere Naßreinigungen nicht vermeiden läßt. Diese Staubsschicht bildet den möglichen Brennstoff für einen Braunkohle-Schwelbrand. Im Bereich der Schrägbandbrücke sind vier GSMEs installiert worden, in ihnen sind die Sensoren untergebracht, deren Signale bei den Versuchsbränden und dem Normalbetrieb in der Anlage aufgezeichnet wurden. Die Standorte der Meldeeinheiten sind durch die Nummern 61, 62, 63 und 64 angezeigt.

3.3.4.2 Versuchsabläufe

In der beschriebenen Bekohlungsanlage sind verschiedene Experimente durchgeführt worden, um die Sensorsignale von SnO_2 -Sensoren bei Braunkohle-Schwelbränden und offenen Bränden bei verschiedenen anderen Materialien aufzunehmen. Ferner sind die Signale auch beim Alltagsbetrieb der Anlage aufgenommen worden, welche Schweiß-, Löt- und Vulkanisierarbeiten in unmittelbarer Nähe der Sensoren einschließen. Eine ausführliche Beschreibung der Versuchsdurchführungen findet sich in [Kel 96] und [Koh 93, b].

Die Braunkohle-Schwelbrände wurden in einer flachen Blechwanne einer Größe von $60 \times 80 \text{ cm}^2$ durchgeführt. Der Braunkohlenstaub wurde 2cm hoch gefüllt und mit einem glühenden Metallstreifen gezündet.

Der Ort, an welchem die Blechwanne in der Schrägbandbrücke aufgestellt wurde, lag meist unter dem Standort der GSME 64 (siehe Abb. 3.10). GSME 61 ist meist 15 m von dem Brandherd entfernt, 62 ca. 35 m und 63 ca. 55 m. Messungen der CO-Konzentration in der Nähe der GSME 61 nach einer Stunde Schwelbrand zeigen Konzentrationen unter 5 ppm an. Die Durchführung der Brandversuche ist nicht ungefährlich, dies gilt auch für das Beenden eines Brandversuchs. Nach einem Versuchsschwelbrand wird die Blechwanne mit der schwelenden Kohle vorsichtig aus der Anlage herausgetragen und dort gelöscht, da andernfalls wegen auftretender Verpuffungen Feuergefahr für die gesamte Bekohlungsanlage besteht. Es wurden 6 Versuchsschwelbrände gezündet.

Außerdem wurden Versuchsbrände mit anderen Materialien vorgenommen, nämlich mit Holz, Kunststoff (Isolationsmaterial von Kabeln), Putzwolle und Dieselöl. Dabei wurde eine Menge von je 200 g verbrannt.

Bei Reparaturarbeiten an den Förderbändern können Schweiß-, Löt- und Vulkanisierarbeiten anfallen. Darum wurden diese Ereignisse in das Meßprogramm mit aufgenommen. Bei den teilweise durchgeführten Heiß- und Kaltvulkanisierarbeiten an Bandgummimatten werden Lösungsmittel verwendet, welche beispielsweise chlorierte Kohlenwasserstoffe enthalten (C_2HCl_3 bei Kaltvulkanisation, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ bei Heißvulkanisation). Auf diese können die Sensoren je nach Betriebsweise sehr empfindlich reagieren. Die Konzentrationen

dieser Stoffe können mehrere 100 ppm betragen und liegen damit weit über denen von H₂ und CO im Falle eines Schwelbrands (2-100 ppm) [Koh 95, b].

4.) Ergebnisse

Übersicht

4.1	SnO₂-Dickschichten bei Angeboten von CO, H₂ und organischen Lösungsmitteln.....	49
4.1.1	Temperaturabhängige Untersuchungen.....	49
4.1.1.1	SnO ₂ -Dickschichten (GGS 1000, 7000) bei Angeboten organischer Lösungsmittel	49
4.1.1.2	SnO ₂ -Dickschicht mit Pd (GGS 2015) bei Angeboten von CO und H ₂	49
4.1.2	Konzentrationsabhängigkeit der Leitwertänderungen.....	50
4.1.2.1	SnO ₂ -Dickschicht auf Interdigitalstruktur bei Angeboten organischer Lösungsmittel.....	50
4.1.2.2	SnO ₂ -Dickschicht mit Pd bei Angeboten organischer Lösungsmittel	52
4.1.2.3	Sensoren TGS 812, 813, 830 und 832 bei Angeboten organischer Lösungsmittel	53
4.1.2.4	SnO ₂ -Dickschicht mit Pd bei Angeboten von CO und H ₂	55
4.1.3	Zeitabhängigkeit der Leitwertänderungen	56
4.1.3.1	SnO ₂ -Dickschicht ohne Zusätze auf Interdigitalstruktur.....	58
4.1.3.2	SnO ₂ -Dickschicht mit Pd	58
4.1.3.3	Sensoren TGS 812, 813, 830 und 832.....	59
4.1.4	Parameterstreuungen, zeitliche Stabilität der Sensorparameter	59
4.2	Leitwerte von SnO₂-Dickschichten bei Dauerbetrieb in einer Bekohlungsanlage.....	61
4.2.1	Leitwerte bei Normalbetrieb der Anlage.....	61
4.2.2	Leitwerte bei Versuchsschmelbränden.....	61
4.2.3	Leitwerte bei offenen Versuchsbränden.....	62
4.2.4	Leitwerte bei Vulkanisierarbeiten	62

4.1 SnO₂-Dickschichten bei Angeboten von CO, H₂ und organischen Lösungsmitteln

4.1.1 Temperaturabhängige Untersuchungen

Temperaturabhängige Leitwertmessungen an den Sensoren der Fa. UST bei Angeboten von CO, H₂, Benzol, n-Hexan und 2-Butanon geben Aufschluß über die Temperatur-Empfindlichkeits-Verläufe der Sensortypen auf diese Gase. Unter Empfindlichkeit ist die relative Leitwertänderung eines Sensors während eines Gasangebots gemeint, d.h. der Quotient aus der Leitwertänderung und dem Grundleitwert. Die Empfindlichkeits-Kennlinien werden zur Festlegung von Betriebsbedingungen in Mehrsensoranwendungen herangezogen.

4.1.1.1 SnO₂-Dickschichten (GGs 1000, 7000) bei Angeboten organischer Lösungsmittel

Bei diesen Typen wurden die Leitwerte von 5 (GGs 1000) bzw. 6 Sensoren (GGs 7000) bei Angeboten von Benzol (10 ppm), n-Hexan (40 ppm) und 2-Butanon (40 ppm) bei verschiedenen Sensortemperaturen untersucht.

Der Temperaturbereich betrug dabei 516-780 K für den GGs 1000 bzw. 472-868 K für den GGs 7000. Der Gesamtfluß durch den Gasmischer betrug 10 l/h. Die Dauer der Gasangebote betrug 10 min., die Pausen zwischen den Angeboten 20 min. bei Temperaturen bis 616 K und 15 min. bei Temperaturen darüber.

Abb. 4.1 zeigt die Empfindlichkeitsverläufe des Sensortyps GGs 7000 zu Benzol, n-Hexan und 2-Butanon. Für diese Auftragung sind die Kurvenverläufe der Einzelsensoren zunächst auf ihren Maximalwert normiert und dann über die Einzelexemplare gemittelt worden. Durch die Normierung umgeht man das Problem der Exemplarstreuungen in den Empfindlichkeiten, welche mehr als eine Größenordnung betragen kann.

Die folgende Tabelle führt die Temperaturen maximaler Empfindlichkeiten der Sensoren auf die organischen Lösungsmittel auf:

Sensortyp	Benzol	n-Hexan	2-Butanon
GGs 1000	692 K	714 K	670 K
GGs 7000	580 K	604 K	580 K

4.1.1.2 SnO₂-Dickschicht mit Pd (GGs 2015) bei Angeboten von CO und H₂

Für 16 Sensoren des Typs UST 2000/15 wurden die Leitwerte bei Angeboten von H₂ (20 ppm) und CO (20 ppm) im Temperaturbereich von 380-780 K (1,5 V - 6 V Heizspannung) aufgenommen. Dabei erfolgte die Temperaturerhöhung stufenweise. Es wurde ein 10 min langer Gaspuls angeboten, nachdem der Grundleitwert sich nach Einstellung der neuen Sensortemperatur stabilisiert hatte. 1 min nach Abschalten des Gaspulses wurde die Sensortemperatur für 30 sec auf 605 °C (6 V Heizspannung) erhöht. Nach diesem Aufheizen wurde die jeweils neue Sensortemperatur eingestellt. Der Gesamtfluß durch den Gasmischer

scher betrug 18 l/h. Eine maximale Empfindlichkeit für CO erhält man bei 560K, für H₂ bei 604K.

Ziel der Untersuchung war in diesem Fall, zwei Betriebstemperaturen zu ermitteln, bei welcher dieser Sensortyp bei der ersten Temperatur maximale Selektivität auf CO und bei der zweiten maximale Selektivität für H₂ aufweist. Hierzu wurden die Differenzen der Empfindlichkeiten bezüglich CO und H₂ betrachtet. Dabei erhält man eine maximale Selektivität zu CO gegenüber H₂ bei 516K, eine auf H₂ gegenüber zu CO bei 692K.

4.1.2 Konzentrationsabhängigkeit der Leitwertänderungen

In diesem Abschnitt werden die Leitwertänderungen der Sensoren vor und nach den Gasangeboten betrachtet und ihre Abhängigkeiten von den eingestellten Gaskonzentrationen untersucht. An die gemessenen Werte werden die Parameter der sogenannten Langmuir- und Freundlich-Isotherme angepaßt.

4.1.2.1 SnO₂-Dickschicht auf Interdigitalstruktur bei Angeboten organischer Lösungsmittel

Gemessen wurden die Leitwerte von 6 Sensoren dieses Typs bei Angeboten von Benzol und n-Hexan. Die Konzentrationen betragen bei Einzelgasangeboten für Benzol 5, 10, 15, 20, und 25 ppm, für n-Hexan 20, 40, 60, 80 und 100 ppm. Bei Gemischen beider Gase betragen sie (10, 40), (10, 80), (20, 40) und (20, 80), wobei die erste Zahl in Klammern die Konzentration von Benzol, die zweite die von n-Hexan in ppm angibt. Trägergas war synthetische Luft (20,5% O₂, 79,5% N₂), die relative Feuchte betrug 30%. Je drei Sensoren wurden bei den Heizspannungen 3,4 V und 4,14 V betrieben. Dies entspricht Temperaturen von 550 K und 640 K.

Die Abb. 4.2 und 4.3 zeigen Ausschnitte aus den Messungen für je einen Sensor bei einer Betriebstemperatur von 550 K und 640 K bei einem Angebot von 20 ppm Benzol. Die Dauer der Angebote betrug 10 min., die Pausen zwischen den Angeboten 20 min., in dieser Zeit waren die Sensoren lediglich feuchter Luft ausgesetzt. Der Gesamtfluß betrug 10 l/h.

Die absoluten Leitwertänderungen nach den Gasangeboten für zwei Sensoren sind auf den Abb. 4.4 und 4.5 zu sehen. Auch hier geben die Kreuze die Leitwerte selber, die Linien den Verlauf eines Fits des Freundlich-Isothermen für Gasgemische an. Die Abweichungen der Meßwerte von diesen Linien sind klein, als Ursachen können Ungenauigkeiten in der Konzentrationseinstellung, aber auch Drifterscheinungen der Sensoren eine Rolle spielen. So könnten Feuchteschwankungen im Gasmischer während der mehrstündigen Messungen in Frage kommen.

Für Benzol und n-Hexan liegen sublineare Abhängigkeiten der Leitwertänderungen von den Gaskonzentrationen vor. Die Koeffizienten der angefitzten Freundlich-Isothermen an die Meßwerte sind in folgender Tabelle aufgeführt:

Sensor	T [K]	n-Hexan		Benzol		n-Hexan/Benzol	
		$a_{n\text{-Hex.}}$ [A/V]	$n_{n\text{-Hex.}}$	$a_{\text{Ben.}}$ [A/V]	$n_{\text{Ben.}}$	$a_{n\text{-Hex.}}/a_{\text{Ben.}}$	$n_{n\text{-Hex.}}/n_{\text{Ben.}}$
1	640	4,740e-7	0,687	4,546e-7	0,621	1,04	1,11
2	640	3,443e-7	0,704	2,930e-7	0,674	1,18	1,04
3	640	4,524e-7	0,657	5,664e-7	0,626	0,80	1,05
4	550	5,708e-7	0,659	1,585e-6	0,519	0,36	1,27
5	550	4,600e-7	0,643	1,082e-6	0,587	0,43	1,10
6	550	8,622e-7	0,624	1,376e-6	0,630	0,63	0,99

Die beiden letzten Spalten der Tabelle führen die Verhältnisse der Exponenten und Vorfaktoren von n-Hexan zu Benzol auf. Die Verhältnisse bei den Exponenten liegen (abgesehen von Sensor 4) nahe bei 1. Bei den Verhältnissen der Vorfaktoren erkennt man bei den heißeren Sensoren deutlich größere Werte als bei den kälteren. Das bedeutet, daß die heißeren selektiver auf n-Hexan, die kälteren selektiver auf Benzol reagieren. Dies war aufgrund der Vorbetrachtungen zu den Betriebstemperaturen der Sensoren auch zu erwarten.

Wie bei den SnO₂-Sensoren mit Pd streuen auch hier die Parameter a und b für beide Gase bei gleichen Betriebsbedingungen unter den Sensoren stärker, als deren Verhältnisse. Die Schwankungen sind hier jedoch größer. Für die Sensoren 1 bis 3 ist die Variation von $a_{n\text{-Hex.}}/a_{\text{Ben.}}$ kleiner als 20 %, die für $n_{n\text{-Hex.}}/n_{\text{Ben.}}$ etwa 4 %, für die Sensoren 4 bis 6 ist die Variation von $a_{n\text{-Hex.}}/a_{\text{Ben.}}$ kleiner als 23 %, die für $n_{n\text{-Hex.}}/n_{\text{Ben.}}$ kleiner als 13 %.

Eine Anpassung der Leitwertänderungen nach der Langmuir-Isothermen für den nichtdissoziativen Fall führt auf folgende Werte:

Sensor	T [K]	n-Hexan		Benzol		n-Hexan/Benzol	
		$f_{n\text{-Hex.}}$ [A/V]	$b_{n\text{-Hex.}}$ [ppm ⁻¹]	$f_{\text{Ben.}}$ [A/V]	$b_{\text{Ben.}}$ [ppm ⁻¹]	$f_{n\text{-Hex.}}/f_{\text{Ben.}}$	$b_{n\text{-Hex.}}/b_{\text{Ben.}}$
1	640	2,379e-4	8,523e-3	0,754e-4	3,316e-2	3,2	0,26
2	640	1,954e-4	7,921e-3	0,730e-4	2,187e-2	2,7	0,36
3	640	1,648e-4	1,192e-2	0,903e-4	3,467e-2	1,8	0,34
4	550	1,906e-4	1,475e-2	1,309e-4	6,906e-2	1,5	0,21
5	550	1,408e-4	1,530e-2	1,290e-4	4,858e-2	1,1	0,31
6	550	2,356e-4	1,617e-2	2,127e-4	3,791e-2	1,1	0,43

Die beiden letzten Spalten führen die Verhältnisse der Faktoren von n-Hexan zu Benzol auf. Die Unterschiede sind bei den Quotienten $f_{n\text{-Hex.}}/f_{\text{Ben.}}$ deutlicher. Die heißeren Sensoren weisen hier die größeren Werte auf. In Verbindung mit den geringeren Unterschieden bei

$b_{n\text{-Hex}}/b_{\text{Ben}}$ ergibt sich wie bei der Betrachtung zur Freundlich-Isotherme, daß die heißeren Sensoren selektiver auf n-Hexan, die kälteren selektiver auf Benzol reagieren.

Wie bei den Figaro-Sensoren folgen auch bei diesen Werten Bedeckungen der Adsorptionsplätze, welche bei den niedrigen Gaskonzentrationen physikalisch nicht plausibel sind.

4.1.2.2 SnO₂-Dickschicht mit Pd bei Angeboten organischer Lösungsmittel

Gemessen wurden die Leitwerte von 6 Sensoren dieses Typs bei Angeboten von n-Hexan und 2-Butanon. Die Konzentrationen betragen bei Einzelgasangeboten jeweils 25, 50, 100 und 200 ppm, bei Gemischen beider Gase (50, 50), (50, 200), (200, 50) und (200, 200), wobei die erste Zahl in Klammern die Konzentration von 2-Butanon in ppm angibt, die zweite die von n-Hexan. Trägergas war synthetische Luft (20,5% O₂, 79,5% N₂), die relative Feuchte betrug 30%. Je drei Sensoren wurden bei den Heizspannungen 5,0 und 6,0 V betrieben, die Temperaturen betragen dabei 690 K und 780 K.

Auf den Abb. 4.6 und 4.7 sind Ausschnitte aus den Messungen eines Sensors bei einer Betriebstemperatur von 690 K und 780 K und Angebot von 100 ppm 2-Butanon zu sehen. Die Dauer der Gasangebote betrug 3 min., die Pausen zwischen den Angeboten 8 min., in diesen waren die Sensoren nur feuchter synthetischer Luft ausgesetzt. Um die Konzentrationen im Gasmischer bereitstellen zu können, ist der Gesamtfluß auf 5 l/h beschränkt worden.

Die absoluten Leitwertänderungen nach den Gasangeboten sind auf den Abb. 4.8 und 4.9 zu sehen. Dabei geben die Kreuze die Leitwertänderungen selber, die Linien den Verlauf einer Anpassung der Freundlich-Isotherme für Gasgemische an. Die Abweichungen der Meßwerte von diesen Linien resultieren u.a. aus den oben genannten Gründen, welche zur Verrauschung der Daten führte. Auch Drifterscheinungen in den Grundleitwerten und Empfindlichkeiten der Sensoren, sowie Ungenauigkeiten in der Einstellung der Gasgemische kommen als Fehlerquellen in Betracht. Eine Nichteignung der Freundlich-Isothermen zur Beschreibung des Sensorverhaltens kann im Rahmen der Störeinflüsse nicht festgestellt werden.

Sowohl für 2-Butanon als auch n-Hexan liegen sublineare Abhängigkeiten der Leitwertänderungen von den Gaskonzentrationen vor. Die Anpassung der Freundlich-Isotherme an die Meßwerte führt auf folgende Koeffizienten:

Sensor	T [K]	2-Butanon		n-Hexan		2-Butanon/n-Hexan	
		a _{2-But.} [A/V]	n _{2-But.}	a _{n-Hex.} [A/V]	n _{n-Hex.}	a _{2-But./a_{n-Hex.}}	n _{2-But./n_{n-Hex.}}
1	690	2,297e-6	0,558	1,438e-6	0,649	1,60	0,86
2	690	1,365e-6	0,601	0,752e-6	0,693	1,83	0,87
3	690	2,123e-6	0,542	1,064e-6	0,639	1,96	0,85
4	780	1,439e-6	0,576	1,083e-6	0,606	1,33	0,95
5	780	---	---	---	---	---	---
6	780	2,988e-6	0,438	1,389e-6	0,558	2,15	0,79

Die Werte für Sensor 5 sind nicht berechnet worden, da sich seine Signale durch die Meßbedingungen nicht genügend vom Rauschuntergrund abhoben. Trends für die Selektivitäten lassen sich für die Sensoren nicht angeben, die Betriebsbedingungen erlauben keine sichere Unterscheidung von 2-Butanon und n-Hexan. Die Parameter a und n für die Gase streuen bei gleichen Betriebsbedingungen unter den Sensoren stärker, als deren Verhältnisse. Für die Sensoren 1 bis 3 ist die Variation von $a_{2-But.}/a_{n-Hex.}$ kleiner als 11 %, die für $n_{2-But.}/n_{n-Hex.}$ etwa 1 %.. Solche Zusammenhänge innerhalb eines Sensortyps können bei der Kalibrierung und Rekalibrierung von Geräten hilfreich sein. Für die Sensoren 4 und 6 lassen sich hierzu wegen der Meßbedingungen keine sinnvollen Angaben machen.

Eine Anpassung der Meßwerte an die dissoziative oder nicht-dissoziative Langmuir-Isotherme gelingt nur unbefriedigend.

4.1.2.3 Sensoren TGS 812, 813, 830 und 832 bei Angeboten organischer Lösungsmittel

Es wurden die Leitwertänderungen von jeweils einem Exemplar der vier SnO₂-Sensortypen TGS 812, 813, 830 und 832 bei Angeboten von Benzol und 2-Butanon in Gemischen beider Gase gemessen. Die Konzentrationen der Gase in den Gemischen waren Kombinationen der folgenden Werte (Angaben in ppm):

Benzol	0,0	2,5	5,0	7,5	10,0	15,0	20,0
2-Butanon	0,0	40,0	80,0	120,0	160,0	200,0	240,0

Trärgas war synthetische Luft (20,5% O₂, 79,5% N₂) bei 30% relativer Feuchte, die Heizspannung aller Sensoren betrug 5,0 V. Nach [Fig 91] beträgt die Temperatur dabei ca. 240°C. Eine Temperaturmessung und -regelung ist nicht vorgenommen worden, wegen der 3.1.4 genannten schwachen thermischen Kopplung von Heizdraht und Sensorsubstrat ist dies auch nicht ohne größeren Aufwand möglich.

Die Dauer der Gasangebote betrug 5 min.. Dem ersten Angebot eines neu eingestellten Gasgemischs folgte nach 5 min. Pause, in welcher die Sensoren lediglich synthetischer Luft der genannten Feuchte ausgesetzt waren, ein zweites Gasangebot der gleichen Zu-

sammensetzung. Diese Doppelangebote dienten der Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messungen, da es anfangs Probleme mit der Einstellung konstanter Lösungsmittelkonzentrationen im Gasmischer gab. Nach dem zweiten Angebot folgte eine 20 min. Pause bis zur nächsten Exposition.

Die absoluten Leitwertänderungen nach 5 min. Gasangebot sind für die Sensoren TGS 812 und TGS 830 auf den Abb. 4.10 und 4.11 zu sehen. Die Schwankungen in den Kurven haben verschiedene Ursachen. Ein wichtiger Grund ist die Dauer der Messungen, welche sich über zwei Tage erstreckte. Temperatur- und Feuchteschwankungen in der Umgebung des Gasmischers führen zu Drifterscheinungen im Grundleitwert und den Empfindlichkeiten der Sensoren. Ferner sind Ungenauigkeiten in der Einstellung der Gemischkonzentrationen nicht völlig auszuschließen. Quantitative Angaben können hierzu jedoch nicht gemacht werden.

Man erkennt bei allen Sensoren eine sublineare Abhängigkeit der Leitwertänderungen von den Gaskonzentrationen. Nimmt man eine Approximation der Meßwerte nach der Freundlich-Isotherme für reine Benzol- oder 2-Butanonangebote vor, so erhält man die folgenden Koeffizienten:

Sensor	Benzol		2-Butanon		Benzol/2-Butanon	
	$A_{\text{Ben.}} [A/V]$	$n_{\text{Ben.}}$	$A_{2\text{-But.}} [A/V]$	$n_{2\text{-But.}}$	$a_{\text{Ben.}}/a_{2\text{-But.}}$	$n_{\text{Ben.}}/n_{2\text{-But.}}$
812	6,98e-6	0,723	2,46e-6	0,673	2,8	1,1
813	6,45e-7	0,684	4,91e-7	0,697	1,3	1,0
830	9,84e-7	0,655	1,48e-6	0,656	0,67	1,0
832	8,52e-6	0,724	3,93e-6	0,651	2,2	1,1

Die beiden letzten Spalten der Tabelle führen die Verhältnisse der Exponenten und Vorfaktoren zu Benzol und 2-Butanon auf. Die Verhältnisse bei den Exponenten liegen bei allen Sensoren bei etwa 1, bei den Vorfaktoren zeigen sich deutliche Unterschiede. Der Sensor TGS 812 weist hier den größten Wert auf, das bedeutet, das er von allen vier Sensoren am selektivsten auf Benzol reagiert. TGS 830 mit dem kleinsten reagiert am selektivsten auf 2-Butanon.

Eine Anwendung der Erweiterung der Freundlich-Isotherme auf Gasgemische gelingt nicht, dies deutet Wechselwirkungsprozesse zwischen den Gasen auf den Sensoren an, eine weitere mögliche Erklärung können aber auch die oben genannten Drifterscheinungen der Sensoren sein.

Eine Anpassung der Leitwertänderungen nach der Langmuir-Isothermen für den nichtdissoziativen Fall führt auf folgende Werte:

Sensor	Benzol		2-Butanon		Benzol/2-Butanon	
	$f_{\text{Ben.}}$ [A/V]	$b_{\text{Ben.}}$ [ppm ⁻¹]	$f_{2\text{-But.}}$ [A/V]	$b_{2\text{-But.}}$ [ppm ⁻¹]	$f_{\text{Ben.}}/f_{2\text{-But.}}$	$b_{\text{Ben.}}/b_{2\text{-But.}}$
812	1,398e-4	3,73e-2	2,045e-4	0,372e-2	0,68	10,0
813	1,030e-5	4,54e-2	4,956e-5	0,333e-2	0,21	13,6
830	1,350e-5	5,16e-2	1,068e-4	0,411e-2	0,13	12,6
832	1,760e-4	3,57e-2	2,738e-4	0,415e-2	0,64	8,6

Die beiden letzten Spalten der Tabelle führen die Verhältnisse der Faktoren zu Benzol und 2-Butanon auf. Die Unterschiede sind bei den Quotienten $f_{\text{Ben.}}/f_{2\text{-But.}}$ deutlich. Der Sensor TGS 812 weist hier wiederum den größten und TGS 830 den kleinsten Wert auf. In Verbindung mit den geringeren Unterschieden bei $b_{\text{Ben.}}/b_{2\text{-But.}}$ ergibt sich auch hier der Befund, daß TGS 812 am selektivsten auf Benzol und TGS 830 am selektivsten auf 2-Butanon ist.

Eine Abschätzung der aus diesen Werten resultierenden Bedeckungen an Adsorptionsplätzen führt jedoch auf extrem große Werte (Größenordnungen um 10-50%), welche bei den niedrigen Gaskonzentrationen nicht in Frage kommen. Eine Anpassung mit einer Langmuir-Isothermen für dissoziative Prozesse gelingt nicht.

4.1.2.4 SnO₂-Dickschicht mit Pd bei Angeboten von CO und H₂

Es wurden die Leitwertänderungen der 16 Sensoren des Typs UST 2015 bei Angeboten von H₂ und CO in Gemischen beider Gase gemessen. Die angebotenen Konzentrationen der Gase in den Gemischen waren Kombinationen der folgenden Werte:

H ₂ [ppm]	0	5	10	20	40
CO [ppm]	0	5	10	20	40

Das Trägergas war synthetische Luft (20,5% O₂, 79,5% N₂) bei 50% relativer Feuchte, die Temperaturen der Sensoren betragen dabei 516 K bzw. 692 K. Dabei wurde für alle Sensoren eine Temperaturregelung vorgenommen.

Die Dauer der Gasangebote betrug 15 min. Zwischen den Gasangeboten lag eine Pause von 20 min, in der die Sensoren nur synthetischer Luft der genannten Feuchte ausgesetzt waren.

Bei allen Sensoren tritt eine sublineare Abhängigkeit der Leitwertänderungen von den Gaskonzentrationen auf. Eine Anpassung der Leitwertänderungen an das analytische Modell

$$\Delta G = a_{\text{H}_2} \times c_1^x + b_{\text{CO}} \times c_2^y + c \times c_1^x \times c_2^y \quad (4.1)$$

mit

ΔG : Absolute Leitwertänderung des Sensors in 10^{-5} A/V

a_{H_2} , b_{CO} , c , x , y : Empirische Koeffizienten

c_1 , c_2 : Konzentrationen von H_2 und CO in Luft in ppm.

führt auf die folgenden Parameter (jeweils Mittel aus 8 Sensoren):

	a_{H_2}	x	b_{CO}	y	c	a_{H_2}/b_{CO}	x/y
CO-Sensor	0,138	0,407	0,194	0,378	-0,0258	0,711	1,076
H_2 -Sensor	0,115	0,567	0,0824	0,425	-0,00837	1,394	1,336

Dabei sind alle Werte einheitenlos, da die Empfindlichkeit jedes Sensors auf 1 normiert wurde, bevor das arithmetische Mittel über alle Sensoren gebildet wurde.

Das Verhältnis der Konzentrationsfaktoren zu H_2 und CO ist in den letzten beiden Spalten der Tabelle zu sehen. Die Unterschiede werden in den Quotienten a_{H_2}/b_{CO} und x/y deutlich. Die H_2 -Sensoren weisen hier den größten und die CO-Sensoren den kleinsten Quotienten auf.

Unter Berücksichtigung der geringen Unterschiede bei x/y ergibt sich auch hier, daß die Sensoren mit einer Heizspannung von 3,0 V am selektivsten auf CO und die bei 5,0 V am selektivsten auf H_2 sind. Die geringe Größe des c-Faktors deutet auf sehr geringe Wechselwirkungen zwischen den beiden Gasen auf der Sensoroberfläche hin.

4.1.3 Zeitabhängigkeit der Leitwertänderungen

Bei allen untersuchten Sensoren läßt sich die Leitwertzunahme nach Gasangebot in guter Näherung durch zwei Teilprozesse mit unterschiedlichen Zeitkonstanten modellieren:

$$\Delta G(t) = \Delta g_1(t) + \Delta g_2(t) = a_1 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right) + a_2 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right) \quad (4.2)$$

Dabei sind a_1 und a_2 die konzentrationsabhängigen Endwerte der beiden Teilprozesse, τ_1 und τ_2 sind die zugehörigen Zeitkonstanten. Letztere unterscheiden sich etwa um eine Größenordnung und sind ebenfalls konzentrationsabhängig. Auch die Leitwertabnahme nach Abschalten des Gasangebotes läßt sich durch zwei Prozesse mit unterschiedlichen Zeitkonstanten anpassen, der Ansatz lautet hier:

$$\Delta G(t) = \Delta g_1(t) + \Delta g_2(t) = a_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + a_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (4.3)$$

Die Endwerte der Teilprozesse lassen sich den gleichen Untersuchungen unterziehen, wie die absoluten Leitwertänderungen im vorigen Abschnitt, d.h. Anpassen der Koeffizienten der Langmuir- und Freundlich-Isothermen an die Meßwerte. Liegt die Datenaufnahmerate in der Größenordnung der Zeitkonstanten, so kann deren Bestimmung problematisch sein. Die jeweiligen Werte sind bei den verschiedenen Sensortypen angegeben.

Bei Einschalten eines bestimmten Gasangebots sind die Zeitkonstanten der Leitwertzunahme kleiner als die beim Leitwertabfall nach dem Abschalten des Angebots. Eine wichtige Frage hinsichtlich der Modellierung der Sensoren ist, ob die schnellen und langsamen Teilprozesse miteinander gekoppelt sind. Als notwendige (aber nicht hinreichende) Bedingung für eine Entkopplung sollten die Werte von a_1 bzw. a_2 bei Einschalten der Gasangebote genauso groß sein, wie die Werte von a_1 bzw. a_2 beim Abschalten, wenn sich der Sensor vorher im Gleichgewicht befand. Ist dagegen beispielsweise der Endwert des schnellen Prozesses nach Abschalten des Gasangebots kleiner als beim Einschalten und liegen die Verhältnisse bei der langsamen umgekehrt, so laufen diese wahrscheinlich nicht unabhängig voneinander ab. Diese Punkte werden bei den einzelnen Sensortypen und Gassorten gesondert betrachtet.

Die Beobachtung von zwei Zeitkonstanten in der Leitwertänderungen der SnO_2 -Sensoren deckt sich mit denen von Endres et al [End 95]. Dort wurden Untersuchungen der zeitabhängigen Signale von Halbleitersensoren an 5 SnO_2 -Sensoren unterschiedlicher Präparation (Dick-, Dünnschicht, verschiedene Katalysatoren) bei Angeboten von CO and C_2H_6 vorgenommen. Sie wurden dabei 25 Gemischen unterschiedlicher Konzentrationen beider Gase bei fester absoluter Feuchte (Taupunkt 0 °C) ausgesetzt, von jedem Sensor wurde ein Meßwert in 10 s aufgenommen. Die zeitabhängige Prozesse ließen sich in drei Zeitbereiche einteilen, sie sind in folgender Tabelle aus [End 95] aufgeführt:

Prozeß	Zeitbereich
Anstieg nach Gasangebot	10 - 100 s
Kurzzeitdrift nach Einschalten des Sensors	0,1 - 30 h
Langzeitdrift durch Alterung des Sensors	> 100 h

Der Anstieg nach Gasangebot wird dort durch einen Aufladeprozess mit zwei Zeitkonstanten beschrieben. Der Verlauf der Leitwertänderung bei einem schaltenden Gasangebot läßt sich danach in zwei Prozesse nach Glg. (4.2) zerlegen. Beim Abschalten der Gaskonzentrationen gilt Glg. (4.3), welche aus zwei exponentiellen Zerfallsanteilen besteht.

Den Kurzzeitdrift beschreiben Endres et al durch einen Entladeprozess mit ebenfalls zwei Zeitkonstanten. Für den Langzeitdrift, welcher von der jeweiligen Anwendung und damit verschiedenen äußeren Einflüssen abhängt, läßt sich kein analytischer Ausdruck finden. Eine Deutung des Kurzzeitdrifts, welcher nicht von den Gaskonzentrationen abhängt, wird bei [End 94] nicht genannt, dieses Verhalten werde jedoch bei allen Halbleitersensoren gefunden.

4.1.3.1 SnO₂-Dickschicht ohne Zusätze auf Interdigitalstruktur

Die Abb. 4.2 stellt die Transiente der Leitwertänderungen eines Sensoren bei einer Temperatur von 550 K und einem Angebot von 20 ppm Benzol dar. Die durchgezogene Linie zeigt den Verlauf von $\Delta G(t)$, die gestrichelten und punktierten Linien den von $\Delta g_1(t)$ und $\Delta g_2(t)$. Die Datenaufnahmerate betrug 1 Messung in 5 Sekunden für jeden Sensor, sie ist damit ungeeignet, die Zeitkonstante τ_1 bei den heißeren Sensoren zu messen.

In Abb. 4.12 und 4.13 ist für diesen Sensortyp die Abhängigkeit der Endwerte a_1 und a_2 von den Benzol- und n-Hexankonzentrationen bei $T=550\text{K}$ aufgetragen. Die Quadrate geben die Meßwerte für "gas on", die Dreiecke die für "gas off" an. Die durchgezogenen Linien zeigen den Verlauf einer Freundlich-Isothermen für "gas on" und "gas off". Die folgenden Tabellen führen für beide Prozesse die Vorfaktoren a und Exponenten n bei Benzol- und n-Hexanangeboten auf:

Benzol:

Komponente	"gas on"		"gas off"	
	a	n	a	n
schnell	4,72e-3	0,69	5,71e-3	0,47
langsam	1,00e-2	0,52	8,31e-3	0,72

n-Hexan:

Komponente	"gas on"		"gas off"	
	a	n	a	n
schnell	6,56e-3	0,49	3,50e-3	0,58
langsam	4,42e-3	0,60	7,25e-3	0,54

Man beobachtet, daß der Endwert des schnellen Prozesses nach Abschalten des Gasangebots kleiner als beim Einschalten ist. Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei dem langsamen Prozeß. Die beiden Komponenten sind offensichtlich nicht unabhängig voneinander.

Auf der Abb. 4.14 sind für $T=550\text{K}$ die Abhängigkeit der Zeitkonstanten von den Benzolkonzentrationen aufgetragen. Die Quadrate bezeichnen die Werte bei "gas on", die Dreiecke die bei "gas off". Die Werte von τ_1 sind für "gas on" immer kleiner als für "gas off", gleiches gilt für τ_2 . Abb 4.15 zeigt gleiches für n-Hexan. Bei "gas on" gilt, daß τ_1 und τ_2 bei Konzentrationszunahme kleiner werden. Bei "gas off" liegen die Verhältnisse für τ_2 umgekehrt, τ_1 bleibt näherungsweise konstant.

4.1.3.2 SnO₂-Dickschicht mit Pd

Die Datenaufnahmerate der zeitabhängigen Messungen betrug eine Messung in 2 Sekunden für jeden Sensor. Die Abb. 4.6 und 4.7 zeigen die Transienten der Leitwertänderungen zweier Sensoren bei den Temperaturen 690 und 780 K und einem reinen 2-

Butanonangebot von 100 ppm. Die durchgezogene Linie zeigt den Verlauf der Testfunktion $\Delta G(t)$, die gestrichelten und punktierten Linien den der Teilprozesse $\Delta g_1(t)$ und $\Delta g_2(t)$.

Die Zerlegung läßt sich bei allen Gasangeboten durchführen. Da die Messungen sehr verunsichert waren, lassen sich zu den Transienten jedoch keine weitergehenden quantitativen Aussagen machen.

4.1.3.3 Sensoren TGS 812, 813, 830 und 832

In Abb. 4.16 ist für den Sensor TGS 812 die Abhängigkeit der Endwerte a_1 und a_2 von den Benzolkonzentrationen aufgetragen. Die Quadrate geben die Meßwerte zum Einschalten der Gasangebote an ("gas on"), die Dreiecke die zum Abschalten der Angebote ("gas off"). Die durchgezogenen Linien zeigen den Verlauf einer angefitteten Freundlich-Isothermen für "gas on". Der Exponent für den schnellen Teilprozeß beträgt 0,71, der für den langsamen 0,44.

Man erkennt in Abb. 4.16 (a) und (b), daß beim schnellen und langsamen Prozeß die Endwerte bei "gas on" und "gas off" gleich sind. Dies ist eine notwendige Voraussetzung dafür, daß die beiden Teilprozesse voneinander unabhängig sind.

Abb. 4.17 zeigt entsprechendes für die 2-Butanonangebote. Dabei wird in (a) und (b) mit den durchgezogenen Linien der Verlauf einer an die Meßwerte angepaßten Freundlich-Isothermen für "gas off" gezeigt. Die Exponenten für den schnellen und langsamen Prozeß betragen 0,77 und 0,38. Der langsamere Teilprozeß erreicht ca. 90% des Endwertes. Für beide beobachtet man bei den Angeboten von 40 und 80 ppm für "gas on" deutliche Abweichungen vom Verlauf der angepaßten Kurve. Dabei zeigen die Abweichungen eine gegenläufige Tendenz.

Auf der Abb. 4.18 ist für TGS 812 die Abhängigkeit der Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 von den Benzolkonzentrationen aufgetragen. Wiederum bedeuten die Quadrate die Werte für "gas on", die Dreiecke die für "gas off". Bei τ_1 sind die Werte ab 5 ppm für "gas on" immer kleiner als für "gas off", für τ_1 gilt dies bei allen Konzentrationen (Faktor 2-3). Tendenziell bedeuten höhere Konzentrationen kleinere Zeitkonstanten, dieser Effekt ist bei τ_1 deutlicher.

Auf der Abb. 4.19 ist gleiches für 2-Butanon zu sehen. Bei allen Konzentrationen sind die Zeitkonstanten für "gas on" kleiner als für "gas off". Höhere Konzentrationen rufen auch hier kleinere Zeitkonstanten hervor, vom Fall τ_2 bei "gas on" abgesehen. Dort lassen sich wegen großer Schwankungen in den Werten keine sicheren Aussagen treffen.

4.1.4 Parameterstreuungen, zeitliche Stabilität der Sensorparameter

Die Abb. 4.20 und 4.21 zeigen für 6 Einzelsensoren des Sensortyps (GGS 1000) den Eingaberaum der normierten Amplituden und Zeitkonstanten bei einem Angebot von 20 ppm Benzol im Abstand von 4 Wochen. Dabei ist $\Delta g_{i, \text{norm}} = \Delta g_i / (G_0 + \Delta g_1 + \Delta g_2)$ eine auf den Endleitwert normierte Größe. Zu erkennen sind erstens die Parameterstreuungen der Einzel-exemplare untereinander sowie eine zeitliche Drift der Parameter bei den Einzelsensoren.

Auf Abb. 4.22 sind die Leitwertänderungen von 16 Sensoren des Sensortyps UST 2015 bei Angeboten H₂ oder CO (jeweils 20 ppm) und Betriebsspannungen von 3 V bzw. 5 V. Auch hier lassen sich deutliche Streuungen in den Empfindlichkeiten der Einzelexemplare innerhalb eines Sensortyps erkennen.

4.2 Leitwerte von SnO₂-Dickschichten bei Dauerbetrieb in einer Bekohlungsanlage

4.2.1 Leitwerte bei Normalbetrieb der Anlage

Auch im sogenannten Normalbetrieb sind die Sensoren Gasemissionen ausgesetzt. In erster Linie fallen darunter CO-Emissionen beim Laufen der Förderbänder. Die SnO₂-Sensoren reagieren darauf mit einer Leitwerterhöhung. Der Beginn der Kohleförderung ist durch Leitwerterhöhungen bei den Sensoren gekennzeichnet, nach dem Bandlauf fallen die Leitwerte wieder ab. Diese "natürlichen" Schwankungen im Signal lassen keine einfache Schwellwertbedingung zur Branderkennung zu.

In 3.3.2 ist die Bildung schwefelhaltiger Gase durch die Braunkohle genannt worden. Mithilfe der Photoemissionsspektroskopie sind auf den Sensorelementen Schwefelablagerungen gefunden worden [Kel 96], [Koh 93, b], die ebenfalls eine Abnahme der Empfindlichkeiten bewirken. Dem kann man durch einen geeigneten Aufbau der Sensorelemente begegnen, der diese Gase von der sensitiven Schicht abhält.

Beim CO-Sensor ist eine Abhängigkeit der CO-Empfindlichkeit vom Wassergehalt in der Umgebungsluft zu beachten. Den CO-Reaktionen auf der Sensoroberfläche liegen drei verschiedene Reaktionsmechanismen zugrunde [Ava 94]. Bei "Normalbedingungen" (Temperatur > 5°C, rel. Feuchte > 10%) ist in erster Linie nur ein Mechanismus für die Leitwertänderungen von Bedeutung. Nimmt die absolute Feuchte bei niedrigen Temperaturen weiter ab, so tritt diese Reaktion in den Hintergrund, der Sensor hat dann eine deutlich kleinere CO-Empfindlichkeit.

4.2.2 Leitwerte bei Versuchsschwelbränden

Es wurden insgesamt 6 Testschwelbrände gezündet. Die einzelnen GSME zeigten diese allerdings aus Gründen der Strömungsverhältnisse im Gebäude unterschiedlich stark an. Die Abb. 4.23 (oben) zeigt exemplarisch die Signale der Sensoren bei einem Versuchsschwelbrand [Kel 96].

Nach dem Zünden des Schwelbrandes beobachtet man zunächst eine Abnahme des Sensorsignals. Dies ist in dieser speziellen Auftragsstellung gleichbedeutend mit einer Leitwerterhöhung aufgrund der freigesetzten reduzierenden Gase. Daneben fällt eine Zunahme der Schwankungen im Sensorsignal auf. Diese resultieren aus den Strömungsverhältnissen (Luftwirbel) und dem Anwachsen der Gaskonzentrationen in der Bekohlungsanlage. Betrachtet man die Strömungen im interessierenden Zeitbereich (einige Stunden) als stationär, so führt ein Anwachsen der Gasemissionen während des Brandes zu einem Anwachsen der Konzentrationsschwankungen, die wiederum auf den Sensor einwirken.

4.2.3 Leitwerte bei offenen Versuchsbränden

Auf die weiteren Testbrände reagieren die Sensoren infolge der freigesetzten reduzierenden Gase mit Leitwerterhöhungen. Diese Brandereignisse waren im Vergleich zu denen mit Braunkohlenstaub eher kurze Ereignisse. Die Abb. 4.23 (b) zeigt die Signale der 3 Sensoren in der GSME 61 zu den Bränden mit Holzspänen, Sägemehl, Putzwolle und Dieselöl.

4.2.4 Leitwerte bei Vulkanisierarbeiten

Die Abb. 4.23 (c) zeigt die Signale der drei Sensoren aus der GSME 64 bei Heiß- und Kaltvulkanisation. Der CO-Sensor (S3) reagiert kaum auf die Lösungsmitteldämpfe, die übrigen Sensoren dagegen mit deutlichen Leitwerterhöhungen.

5.) Diskussion

Übersicht

5.1	Verarbeitung statischer Sensorsignale zur Konzentrationsbestimmung bei Gasgemischen	64
5.1.1	Diskussion des Langmuirschen Adsorptionsmodells bei Angeboten organischer Lösungsmittel.....	64
5.1.2	Mehrsensorsysteme zur selektiven Konzentrationsbestimmung (statisch)	66
5.1.2.1	inverse Approximation der Kalibrationsmessungen.....	67
5.1.2.2	direkte Sensorapproximation mit neuronalen Netzen, Einsatz in Parameterschätzverfahren	70
5.2	Auftreten transienter Anzeigefehler in der Multisensorik.....	72
5.3	Verarbeitung zeitabhängiger Gassensorsignale.....	74
5.3.1	Signalverarbeitung für definierte Anfangsbedingungen	75
5.3.1.1	Endwertvorhersage aus der Anfangssteigung des Sensorsignals	75
5.3.1.2	Berechnung von Sensorendwert und Zeitkonstanten bei Einzelsensoren.....	76
5.3.1.3	Anzeigebeschleunigung für Mehrsensormodell bei definierten Anfangsbedingungen	77
5.3.2	Kontinuierliche Rekonstruktion von Gaskonzentrationen	77
5.3.2.1	Anzeigebeschleunigung bei Einzelsensoren	78
5.3.2.2	Mehrsensorsysteme	81
5.3.3	Visualisierung und Optimierung dynamischer Eigenschaften neuronaler Netze	82
5.3.3.1	Anwendung neuronaler Netze auf lineare Probleme	82
5.3.3.2	Anwendung auf ein nichtlineares Gassensormodell (Langmuir-Isotherme)	85
5.3.3.3	Anwendung auf reale Messungen mit Halbleitersensoren.....	86
5.3.3.4	Einsatz von Modellvalidierungsverfahren zur Optimierung neuronaler Netze	87
5.4	Verfahren zur schnellen (Re-) Kalibration von Gassensorsystemen	91
5.4.1	Parameterstreuungen bei Halbleiter-Gassensoren.....	91
5.4.2	Darstellung bisheriger Ansätze zur (Re-) Kalibration von Multisensorsystemen	91
5.4.3	neuer Ansatz zur Kombination von Sensorparametern mit neuronalen Netzen.....	94
5.4.3.1	Verfahren.....	94
5.4.3.2	Resultate	94
5.5	Mustererkennung bei zeitabhängigen Gassensorsignalen zur Schwelbranderkennung	96
5.5.1	Aufgabenstellung	96
5.5.2	Verfahren	97
5.5.2.1	Merkmale: relative Signaländerungen und Signalspektren	97
5.5.2.2	klassisches Verfahren zur Klassifikation der Merkmalsvektoren mit neuronalen Netzen ..	99
5.5.2.3	anwendungsspezifische Zielfunktion, Evolutionsstrategien zur Klassifikatoroptimierung.....	100
5.5.3	Ergebnisse	101
5.5.3.1	Training mit der Backpropagation-Lernregel.....	101
5.5.3.2	Optimierung nach anwendungsspezifischer Zielfunktion mit Evolutionsstrategien.....	102

5.1 Verarbeitung statischer Sensorsignale zur Konzentrationsbestimmung bei Gasmischen

5.1.1 Diskussion des Langmuirschen Adsorptionsmodells bei Angeboten organischer Lösungsmittel

Die Leitwertänderungen des Sensors TGS 812 bei Angeboten von Benzol sollen anhand des Langmuirschen Sensormodells diskutiert werden. Es soll den Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der anwesenden Gase und dem gemessenen Leitwert herstellen. Zunächst werden die freien Parameter aus Glg. 2.10 an die Endwerte jeder Komponente angepaßt, daraus folgen jeweils die Parameter f und b (Annahme: $f \sim F$):

Sensor	schnelle Komponente		langsame Komponente	
	f [A/V]	b [ppm ⁻¹]	f [A/V]	b [ppm ⁻¹]
812	1,176e-4	3,68e-2	1,55e-5	1,20e-1

Das Modell verlangt, daß die Zeitkonstanten beim Abschalten des Gases ("gas off") unabhängig von der vorhergehenden Konzentration und konstant sind. Nach den Ergebnissen in 4.1.3.3 ist dies jedoch nicht erfüllt, denn auch für "gas off" waren die Zeitkonstanten bei vorher höheren Konzentrationen kleiner. Nimmt man dennoch einen Mittelwert aus den gemessenen Zeitkonstanten für die schnelle und langsame Komponente von 50,5 s (ohne Meßwert für 2,5 ppm) bzw. 469 s an, so kann man die aus Glg. 2.14 folgenden Zeitkonstanten für "gas on" berechnen und mit den gemessenen Werten vergleichen. Die Werte bei den einzelnen Benzolkonzentrationen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Benzol [ppm]	schnelle Komponente		langsame Komponente	
	τ gemessen [s]	τ berechnet [s]	τ gemessen [s]	τ berechnet [s]
2.5	120	46,2	--	361
5	54,6	42,6	164	293
7.5	30,4	39,6	139	247
10	26,4	36,9	165	213
15	20,1	32,5	159	168
20	18,6	29,1	126	138

Man erkennt, daß die gemessenen Zeitkonstanten durchweg kleiner sind, als die, welche aus dem Modell folgen würden.

Aus Glg. 2.13 lassen sich durch Division von F die Bedeckungen der Adsorptionsplätze berechnen. Folgende Tabelle führt die berechneten Bedeckungen der zur schnellen und langsamen Komponente gehörenden Adsorptionsstellen auf:

Benzol [ppm]	Bedeckung	
	schnelle Komponente [%]	langsame Komponente [%]
2.5	8,4	23,1
5	15,5	37,5
7.5	21,6	47,4
10	26,7	54,5
15	35,5	64,3
20	42,3	70,1

Die Bedeckungsgrade sind sehr groß und in diesem Konzentrationsbereich nicht plausibel. Eine Anpassung der Parameter an die Messungen bei Gasgemischen gelingt nicht zufriedenstellend. Ein Grund ist spielt auch hier der aus dem Modell folgende hohe Bedeckungsgrad.

Die Verhältnisse liegen bei den übrigen Sensortypen ähnlich dem hier ausführlicher diskutierten Typ TGS 812. Zusammenfassend seien nochmals die Argumente aufgeführt, welche für und gegen die Anwendung dieses einfachen Langmuirmodells zur Erklärung der Leitwertänderungen bei Angeboten von organischen Lösungsmitteln sprechen: Neben den hier aufgeführten Argumenten gibt es noch weitere, welche in Folgearbeiten bei der Modellierung des Sensorverhaltens zu berücksichtigen sind:

1.) Die Voraussetzungen des Langmuirmodells zur Adsorption sind nicht unbedingt erfüllt. Die Annahme gleichartiger Adsorptionsplätze ist eher unrealistisch wegen Heterogenitäten auf der Oberfläche durch Verunreinigungen und Oberflächendefekte, sowie dem Auftreten unterschiedlicher Kristallebenen. Auch die Annahme wechselwirkungsfreier Adsorptionsplätze gilt nur eingeschränkt, da üblicherweise eine Abstoßung zwischen den Adsorbateilchen aus elektrostatischen und sterischen Gründen auftritt. Damit werden die Aktivierungsenergien abhängig von der Bedeckung der Oberfläche. Die Freundlich-Isotherme stellt dabei eine Erweiterung der Langmuir-Isotherme dar, weil sie eine mit dem Logarithmus der Bedeckung abnehmende Adsorptionsenergie annimmt [Gas 87], [Fle 92]. Die Kinetik bei der Freundlich-Isotherme ist jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht worden.

2.) Das Langmuirmodell gilt strenggenommen nur für Ionosorption, d.h. die Adsorption verändert den Sensor nicht in seiner Stöchiometrie. Zu erwarten ist jedoch im Falle von Angeboten der verwendeten organischen Lösungsmittel, daß Reaktionen mit adsorbiertem Sauerstoff, OH-Gruppen auf der Oberfläche oder mit dem Gittersauerstoff auftreten. Eventuelle Änderungen in den Bedeckungen mit diesen Spezies werden durch Rückreaktionen (beispielsweise Dissoziation von Umgebungssauerstoff oder Wassermolekülen) wieder ausgeglichen. In [Zac 92] wurde ein Modell für die Reaktionen von Phenylarsin auf SnO_2 diskutiert. Die Gesamtreaktion setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Zunächst erfolgt eine Hinreaktion von Phenylarsin mit adsorbiertem Sauerstoff oder Gittersauerstoff, dessen Konzentration dabei an der Oberfläche des Sensors abnimmt. In einer Rückreaktion

durch Adsorption und Dissoziation von Umgebungssauerstoff auf der Oberfläche wird die ursprüngliche Stöchiometrie wieder hergestellt.

3.) Änderungen in den Beweglichkeiten der Ladungsträger bei der Anwesenheit von Oberflächenladungen und Perkolationseffekte bezüglich bevorzugter Strompfade über die Körnerketten können nichtlineare Zusammenhänge zwischen der Zahl der freigesetzten Ladungsträger und den Leitwertänderungen hervorrufen. In [Deg 90] ist eine Modellrechnung zur Verteilung von Strompfaden über supraleitende Kristallite mit unterschiedlichen Übergangstemperaturen vorgenommen worden. Ein ähnliches Modell könnte auf die Gassensorik übertragen werden. Bei sehr kleinen Korngrößen (Durchmesser < 10 nm) enthalten die Einzelkörner nur eine geringe Zahl freier Ladungsträger. Bei Angeboten reduzierender Gase erhalten sie damit schaltenden Charakter bezüglich ihrer Leitfähigkeit. Eine systematische Untersuchung zum Einfluß der Mikrostruktur der Sinterschicht auf die elektrischen Eigenschaften der Gassensoren findet sich ansatzweise in [Yam 90] und [Yam 91].

4.) Auch Diffusionsvorgänge der Gase durch die Hohlräume der Sinterschicht können einen Einfluß auf die Dynamik des Sensorverhaltens haben. Hierzu könnte eine Modellierung der Transportvorgänge durch die poröse Struktur nützlich sein. Eine kurze Einführung in dieses Thema mit weiterführenden Referenzen findet sich in [Keh 94].

5.1.2 Mehrsensoren-systeme zur selektiven Konzentrationsbestimmung (statisch)

Aus der Messung von Leitwertänderungen bei Angeboten definierter Lösungsmittelgemische lassen sich die Sensorkennlinien zu diesen Gasen bestimmen. Solche Kennlinien sind in Abschnitt 4.1 vorgestellt worden. Bei der Bestimmung von Gaskonzentrationen aus den Sensorleitwerten hat man das inverse Problem zu lösen.

Ist nur ein Gas anwesend, so kann man die Gaskonzentration direkt aus den Sensorkennlinien ablesen. Dieses Verfahren funktioniert aber nur dann befriedigend, wenn zwei Bedingungen erfüllt sind:

- erstens müssen die Zeiträume der Konzentrationswechsel groß im Vergleich zu den Zeitkonstanten der Leitwertänderungen sein. Nur wenn sich der Sensorleitwert zu jeder Zeit nahe an seinem Gleichgewichtswert befindet, was bei langsamen Konzentrationsänderungen der Fall ist, ist der Fehler beim Ablesen der Kennlinien klein.
- zweitens wird die eigentliche Kennlinie durch eine Interpolation zwischen den Stützstellen, welche in Kalibrationsmessungen festgelegt wurden, bestimmt. Diese Interpolation setzt jedoch eine Annahme zu den Zwischenwerten der Kalibrationswerte voraus. Ist ein analytischer Zusammenhang zwischen Gaskonzentration und Sensorleitwert in Form einer Funktion bekannt, so kann man deren freie Parameter an die Kalibrationsmessungen anpassen. Die Langmuir- und Freundlich-Isothermen sind solche Funktionen mit zwei freien Parametern (bei reinen Gasangeboten). Ist der analytische Zusammenhang nicht bekannt, so kann man eine sogenannte modellfreie Approximation mit neuronalen oder polynomialen Netzen vornehmen.

5.1.2.1 inverse Approximation der Kalibrationsmessungen

Bei der Konzentrationsbestimmung von zwei oder mehr Gasen mit Mehrsensorgeräten ist wieder zwischen den beiden Fällen zu unterscheiden, daß die funktionalen Zusammenhänge zwischen Gemischzusammensetzung und Sensorleitwerten bekannt sind oder nicht. Im ersten Fall sind üblicherweise nichtlineare Gleichungssysteme zu lösen. Diese Systeme können überbestimmt sein, nämlich dann wenn beispielsweise zwei verschiedene Gase mit einem 3-Sensorgerät gemessen werden sollen. Ist kein analytischer Zusammenhang bekannt, so muß das Problem der modellfreien Approximation auf 2 oder mehr Dimensionen erweitert werden. Hierzu gehören die Interpolation einer Look-up-Tabelle (diese enthält die Leitwertänderungen bei den Testgemischen) oder das Training von künstlichen neuronalen oder polynomialen Netzen mit den Kalibrationsdaten.

Gardner setzte 1990 erstmals neuronale Netze als modellfreies Verfahren ein, um die Querempfindlichkeiten der SnO_2 -Einzelsensoren in einem Multisensorarray aus Halbleitersensoren zu kompensieren. Dabei trainierte er die Netze anhand eines aufgenommenen Kalibrationsdatensatzes, welcher die Signaländerungen der Einzelsensoren bei verschiedenen Gasangeboten enthält, aus den Signaländerungen die zugehörigen Gaskonzentrationen zu berechnen. Die neuronalen Netze werden dabei zur Invertierung einer Kalibrationstabelle eingesetzt.

In [Som 92] wird der Einsatz künstlicher neuronaler Netze bei der Bestimmung von Methan- und Butankonzentrationen mit zwei Pellistoren unterschiedlicher Selektivität beschrieben. Aus der Gesamtheit der Kalibrationsmessungen wird ein Teil für das sogenannte Training eines Backpropagation-Netzes verwendet, in der anschließenden Testphase wird das Netz mit allen Meßwerten getestet. In [Som 95] wird dem Training neuronaler Netze das von Polynomnetzen gegenübergestellt. Beide Verfahren erwiesen sich zur Signalverarbeitung von Sensorsignalen bei starken Wechselwirkungen der Gaskomponenten geeignet. Während das Training des Polynomnetzes mit dem Programm AIM ein brauchbares Ergebnis in kurzer Zeit lieferte, war die Genauigkeit des trainierten neuronalen Netzes über einem weiteren Konzentrationsbereich größer. Für praktische Anwendungen ist allerdings die Genauigkeit das wichtigere Kriterium.

In diesem Abschnitt werden die Messungen der Leitwertänderungen der Figaro-Sensoren TGS 812, 813, 830 bei Angeboten von Benzol und 2-Butanon (siehe 4.1.2.3) zur Konstruktion von polynomialen und neuronalen Netzen zur Konzentrationsbestimmung beider Gase angewandt. Bei den neuronalen Netzen wurden dabei die klassischen Backpropagation Netze (NN), sowie Radial-Basis-Function Netze (RBF) untersucht.

Zunächst wurde aus der Gesamtheit der Meßwerte ein Teil für das Training der Netze extrahiert. Zur Trainingsmenge gehörten die Leitwertänderungen der Sensoren zu den Gasangeboten (0; 0), (5; 0), (10; 0), ..., (2,5; 40), (7,5; 40), ..., (0; 80), (5; 80), ..., wobei die erste Zahl die Benzol- und die zweite die 2-Butanonkonzentration angibt. Dies waren 25 Gemische. Die Wertebereiche bei den Leitwerten und Gaskonzentrationen wurden für das Arbeiten mit den neuronalen Netzen auf das Intervall [0,1; 0,9] transformiert, im Falle der Polynomnetze berechnet AIM selbständig Knoten zur Normalisierung der Eingangs- und Ausgangsdaten. Der anschließende Test erstreckte sich über alle Messungen. Das Bewertungskriterium ist der maximale Fehler in der Testmenge, da er in den meisten Gassen-soranwendungen relevant für die Einhaltung von Sicherheitsvorschriften ist.

Zunächst wird das Vorgehen bei den drei Verfahren skizziert, im Anschluß werden sie anhand ihrer Anzeigenauigkeiten verglichen.

AIM:

Dieses Programm sollte neben der Konstruktion von Polynomnetzen zur Konzentrationsbestimmung auch die Ermittlung relevanter Sensoren für die Messung beider Gase mit 2- und 3-Sensorsystemen vornehmen.

Der freie Parameter des Trainings ist der "complexity penalty multiplier" (*cpm*, siehe 2.2.1.2). Er wurde zwischen 1,0 und 0,05 variiert, ein Wert von 0,1 hat sich im Test für 2- und 3-Sensornetze als optimal herausgestellt.

Für das 2-Sensornetz wurden die Sensoren TGS 812 und 830 herausgesucht, dies war nach den Betrachtungen zu den Selektivitäten der Sensoren im Abschnitt 4.1.2.3 auch zu erwarten. Im Falle des 3-Sensornetzes wurde TGS 813 hinzugenommen, dieser nimmt in 4.1.2.3 eine Mittelstellung zwischen den beiden anderen Sensoren ein.

Backpropagation-Netze (NN):

Es wurden Netze mit 1 und 2 verdeckten Schichten mit dem Simulator SNNS trainiert. Die Zahl der Eingangsneuronen war 2 oder 3, wobei alle Sensorkombinationen für jeweils 2- oder 3-Sensorsysteme getestet wurden. Die Aktivierungsfunktion der Neuronen in der verdeckten und Ausgangsschicht war die logistische.

Die Netzgewichte wurden zunächst mit der Initialisierungsfunktion *RandomizeWeights* auf Zufallswerte aus dem Intervall $[-1,0; +1,0]$ gesetzt. Das Training mit der Backpropagation-Lernfunktion mit Trägheitsterm begann mit einer Lernrate von 0,9, welche stufenweise auf 0,01 herabgesetzt wurde. Der Trägheitsterm betrug immer 0,5. Die Zahl der Lernepochen lag bei ca. 50000, der Fehler änderte sich zuletzt nicht mehr signifikant. Das Training der Netze war nicht geschwindigkeitsoptimiert, d.h. bei einer günstigeren Wahl der Lernparameter hätte eine geringere Zahl an Epochen genügt. Die Wahl der Lernparameter hatte nur geringen Einfluß auf die Güte der Netze beim Test.

Die Auswahl der relevanten Sensoren verlief hier durch das Ausprobieren sämtlicher Kombinationen mit 2 und 3 Sensoren bei einem Netz mit einer verdeckten Schicht mit 4 Neuronen. Das beste 2-Sensornetz wurde auch hier wie bei AIM mit den Werten der Sensoren TGS 812 und 830 gebildet, auch beim 3-Sensornetz war die Hinzunahme von TGS 813 optimal. Den kleinsten maximalen Testfehler erhält man für Benzol bei 2 und 3 Sensoren mit 7 verdeckten Neuronen. Bei 2-Butanon hat das beste 2-Sensor-Netz 8, das beste mit 3 Sensoren dagegen 6. Ein Schema der Signalverarbeitung ist auf der Abb. 5.1 zu sehen.

Die Verwendung von Netzen mit zwei verdeckten Schichten erwies sich bei den vorliegenden Meßwerten als nachteilig. Zwar ist der Trainingsfehler bei diesen Netzen teilweise deutlich kleiner, als bei Netzen mit einer verdeckten Schicht, beim Test liegen die Verhältnisse allerdings umgekehrt. Die Ursache hierfür wurde nicht genauer untersucht, sie könnte jedoch darin begründet sein, daß derartige Netze in der Lage sind, unstetige Funktionen zu approximieren [Her 91]. Dabei werden die "verrauschten" Stützstellen der Trainingsmenge (Ungenauigkeiten und Ausreißer in den Kalibrationsmessungen) reproduziert, wohingegen eine glatte Interpolation zwischen diesen dem Problem angemessener wäre. So kommt es anschließend zu größeren Testfehlern.

Radial-Basis-Function (RBF) Netze:

Die Radial-Basis-Function Netze, deren Ergebnisse hier vorgestellt werden, hatten 2 oder 3 Eingangsgangneuronen (Daten von TGS 812+813, bzw. TGS 812+813+830), 25 Zentrumsfunktionen und ein Ausgangsneuron. Die Aktivierungsfunktion der Zentrumsneuronen war eine Gaußglockenfunktion, das Ausgangsneuron hatte eine logistische Aktivierung.

Im folgenden werden exemplarisch Angaben zum Training des 2 Sensornetzes zur Benzolmessung angeben. Das Training geschah interaktiv mit der graphischen Benutzeroberfläche XGUI des Simulators SNNS, da sich so der Lernfortschritt am besten kontrollieren läßt. Das Vorgehen bei 3 Sensoren, sowie für 2-Butanon verläuft analog, wobei die Empfehlungen im Anhang und in [Vog 92] zu beachten sind.

Die folgende Tabelle führt die maximalen Fehler für Benzol und 2-Butanon bei den Testdaten auf:

Sensorkopf	Fehler für Benzol [ppm]			Fehler für 2-Butanon [ppm]		
	AIM	NN	RBF	AIM	NN	RBF
812+830	2,5	1,7	1,6	39,9	34,6	62,0
812+830+813	3,7	1,4	2,0	23,0	18,7	31,9

Bei der Genauigkeit der Benzolanzeige fällt bei AIM und RBF auf, daß die maximalen Fehler beim 3-Sensorgerät größer sind, als bei zwei Sensoren. Zwar ist bei beiden Verfahren der Trainingsfehler bei Verwendung von 3 Sensoren kleiner. Die Ungenauigkeiten in den Kalibrationsdaten werden jedoch im Training so gut angepaßt, daß sich dies bei den "verrauschten" Testdaten nachteilig auswirkt. Im Falle von 2-Butanon ist die Verwendung von 3 Sensoren bei allen drei Verfahren günstiger.

Die angegebenen Werte sind mit denen eines Einsensorgerätes zu vergleichen. Wählt man die für die jeweiligen Gase selektivsten Sensoren, so gilt:

1.) Sind 10 ppm Benzol vorhanden und variiert gleichzeitig die 2-Butanonkonzentration von 0 bis 240 ppm, so zeigt ein Gerät mit dem Sensor TGS 812 10 bis ca. 80 ppm Benzol an.

2.) Sind 120 ppm 2-Butanon vorhanden und variiert gleichzeitig die Benzolkonzentration von 0 bis 20 ppm, so zeigt ein Gerät mit dem Sensor TGS 830 120 bis 240 ppm an.

Alle drei Verfahren bewirken beim 2-Sensorgerät somit eine Verminderung des Fehlers um einen Faktor 30 bei Benzol. Bei 2-Butanon ist die Verbesserung der Anzeigegenauigkeit kleiner (Faktor 3 bei 2 Sensoren, Faktor 6 bei 3 Sensoren).

Bemerkungen zur Verwendung neuronaler Netze bei der Interpolation von Funktionen

Die Ergebnisse zur Genauigkeit neuronaler Netze bei der Konzentrationsbestimmung lassen noch keine weiteren Aussagen darüber zu, woher die verbleibenden Anzeigefehler herühren. Folgende Möglichkeiten bestehen:

- 1.) Die verwendeten neuronalen Netze sind prinzipiell nicht in der Lage, die Gaskonzentrationen aus den Leitwertänderungen exakt zu reproduzieren.
- 2.) Die Schwankungen in den Kalibrationsdaten lassen keine genauere Wiedergabe der Gaskonzentrationen im Test zu.

In [Bla 95] ist die Fragestellung an einem künstlichen Gassensorsystem untersucht worden. Die Leitwertänderungen zweier Sensoren bei Angeboten von Gasgemischen ist dabei über den Zusammenhang

$$\Delta G_i = a_i \cdot \left(K_1 + \sqrt{\frac{b_i}{a_i} \cdot K_2^{m_i}} \right)^{n_i} \quad (5.1)$$

simuliert (Erweiterung der Freundlich-Isotherme auf Gasgemische), i indiziert dabei den Sensor: Die Meßwerte wurden mit normalverteilten Zufallswerten künstlich verrauscht, um Ungenauigkeiten bei der Konzentrationseinstellung und der Leitwertmessung nachzubilden.

Die eingesetzten neuronalen Netze unterschieden sich im Netzaufbau (Zahl der verdeckten Neuronen) und der Aktivierungsfunktion der Ausgangsneuronen (logistisch oder linear). Für die Trainingsphase sind zwei Arten der Fehlerminimierung, die des mittleren quadratischen Trainingsfehlers (L_2 -Norm) sowie des maximalen Trainingsfehlers (Max-Norm), eingesetzt worden.

Es stellte sich heraus [Bla 95], daß es kein signifikanter Zusammenhang zwischen den Fehlern in der Testmenge und den exakten Fehlern existiert. Dies stellt das in der Gassen-sorik bisher übliche Vorgehen bei der Beurteilung neuronaler Netze in Frage, bei dem der maximale Testfehler als Leistungskriterium angeführt wird, siehe z.B. [Som 92], [Som 95].

Eine Betrachtung einer dort eingeführten Verteilungsdichten der mittleren und maximalen Anzeigefehler der trainierten Netze zeigte, mit welcher Wahrscheinlichkeit eine bestimmte Anzeigegenauigkeit mit den neuronalen Netzen erhalten werden kann, wenn die Kalibrationsdaten mit normalverteilten Meß-/Anzeigefehlern überlagert sind. Ergebnisse waren dabei [Bla 95]:

- eine Minimierung des maximalen Trainingsfehlers ist bei verrauschten Trainingsdaten durchweg ungünstiger als die Minimierung des quadratischen.
- der Fehler bei linearer Ausgangsaktivierung ist zwar im Mittel kleiner als bei logistischer, dennoch gibt es wegen der unterschiedlichen Breiten der Verteilungskurven eine merkliche Wahrscheinlichkeit dafür, mit dieser linearen Aktivierungsfunktion ein deutlich schlechteres Netz gefunden wird.

5.1.2.2 direkte Sensorapproximation mit neuronalen Netzen, Einsatz in Parameterschätzverfahren

Ein anderes Verfahren zur Berechnung der Gaskonzentrationen besteht darin, die neuronalen Netzen durch Eingabe Gaskonzentrationen den Sensorendleitwert zu berechnen und

so sein statisches Sensorverhalten zu approximieren zu lassen. Diese Netze werden in ein Parameterschätzverfahren zur Konzentrationsbestimmung integriert.

Im Falle von Ein- oder Mehrsensordsystemen wird dann bei jeder neuen Leitwertmessung eine iterative Konzentrationsschätzung vorgenommen. Die aus der Schätzung berechneten Leitwerte werden mit den gemessenen verglichen und aus dem Fehler die Schätzung verbessert. Die Prozedur wird wiederholt, bis eine vorgegebene Fehlerschranke unterschritten wird. Das Verfahren ist auf Abb. 5.2 schematisch dargestellt.

Die Anwendung dieses Verfahrens ist auf die Messungen in 4.1.2.4 zur Bestimmung von CO und H₂ in Gemischen eingesetzt worden. Unterscheidet man zwischen den Rückrechnungen unter Verwendung des „Ausreißers“ Sensor 6 bei 5 V Heizspannung und unter Verwendung von Sensor 4 bei 5 V, so kann man die Fehler der Rückrechnung wie folgt angeben (siehe auch Abb. 5.3):

	Fehler der CO-Anzeige [ppm]		Fehler der H ₂ -Anzeige [ppm]	
	maximal	gemittelt	maximal	gemittelt
Ohne "Ausreißer"	8,4	1,4	2,8	0,8
Mit "Ausreißer"	13,2	1,7	7,1	1,5

Bei der Auswahl geeigneter Sensoren ist zu beachten, daß ihre Parameter nicht außerhalb der Schar ihres Sensortyps liegen. Auch beim Trainieren der Netze ist auf diese Sensoren zu verzichten, da sonst eine zu komplexe Netzstruktur verwendet werden.

Vorteil dieses Verfahrens ist, daß beim Austausch eines Sensors auch nur ein korrespondierendes Netz in der Signalverarbeitung ausgetauscht werden muß. Eine Nachkalibration des Gesamtsystems ist nicht erforderlich. Es wird im Kapitel 5.4.3 für ein neues Verfahren zur schnellen (Re-) Kalibration von Gassensordsystemen eingesetzt.

5.2 Auftreten transienter Anzeigefehler in der Multisensorik

Die Zeit, welche ein Gassensorelement zum Erreichen seines Endwertes benötigt, hängt vom Sensortyp, der Gassorte sowie der Sensorbetriebsweise ab. Typische T_{90} -Zeiten variieren zwischen wenigen Sekunden und mehreren Minuten. Die statische Auswertung im vorherigen Kapitel berücksichtigt nicht das unterschiedliche dynamische Verhalten der Einzelsensoren im Sensorarray.

Daher können beim kontinuierlichen Betrieb derartiger Systeme transiente Anzeigefehler bei schnellen Wechseln von Gaskonzentrationen auftreten. Die Abb. 5.4 illustriert dies für den Fall einer kontinuierlichen Benzolmessung mit dem zuvor diskutierten 2-Sensorsystem. Die wahre Benzolkonzentration ist in (a), die von 2-Butanon in (b) aufgetragen. Letzteres soll in diesem Beispiel als Hintergrund- oder Störgas betrachtet werden. In (c) ist die nach dem beschriebenen statischen Verfahren angezeigte Benzolkonzentration und in (d) der Anzeigefehler zu sehen.

Die vorübergehende irrtümliche Anzeige von nahezu 10 ppm Benzol während des ersten Angebots von 2-Butanon sowie die Schwankungen in der Benzolanzeige beim Gemischangebot treten durch die Vernachlässigung des zeitlichen Verhaltens der Einzelsensorsignale auf und sind Beispiele für transiente Fehlanzeigen bei Multisensoranwendungen.

In der Praxis sind diese Anzeigefehler sehr problematisch, denn sie schränken den Einsatzbereich der Geräte vor allem dann ein, wenn Fehlalarmsicherheit in Verbindung mit hoher Nachweisempfindlichkeit gefordert wird. Entweder müßte im beschriebenen Beispiel eine sehr hohe Alarmschwelle für Benzol zur Vermeidung von Fehlalarmen angesetzt werden oder es wären bei einer niedrigen Alarmschwelle eine Vielzahl von Fehlalarmen in Kauf zu nehmen. Die Reduktion derartiger transienter Anzeigefehler im kontinuierlichen Meßbetrieb ist daher von großem Interesse.

Auch für den Betrieb der beschriebenen Gassensormeldeinheit zur Detektion von Braunkohleschmelbränden ist die Dynamik der Einzelsensoren von Interesse. Auf der Abb. 5.5 (oben) sind in einer x-y-Auftragung die Signale des H_2 - und CO-Sensors des Schmelbrandmelders während eines künstlichen Braunkohlen-Schmelbrandes zu sehen. Die x-Achse läßt sich grob als H_2 -Anzeige interpretieren, die y-Achse als CO-Anzeige. Im Normalzustand (Nichtbrandfall) befinden sich die Signale nahe dem Achsenkreuz.

Nach der Zündung des Testbrandes steigt zunächst die CO-Konzentration stärker an, siehe Punkte im vorderen Kurvenbereich, im weiteren Verlauf nimmt dann die Konzentration von H_2 kräftig zu - die Kurve flacht ab. Rechts außen sind die Signale in der heißesten Brandphase zu sehen, anschließend verläuft die Kurve nach dem Löschen des Brandes zurück zum Ursprung. Die meisten Geräte zeigen im Brandfall bei dieser Auftragung einen derart glatten Signalverlauf.

Bei einem Gerät beobachtete man jedoch den in Abb. 5.5 (unten) aufgetragenen Verlauf. Statt einer glatten Kurve traten starke Streuungen in den Sensorsignalen auf. Nach einer eingehenden Untersuchung der Umgebung des installierten Gerätes fiel ein Mauerdurchbruch auf, an dem ein Lüftungsgitter angebracht ist. Dort traten schnelle Außenluftströmungen auf, welche zu schnellen Wechseln in den Gaskonzentrationen führen, siehe Abb. 5.6. Da sich aber die Zeitkonstanten der Einzelsensoren in einem Brandmelder um etwa

eine Größenordnung unterscheiden (das Signal des H₂-Sensors folgt den Wechseln innerhalb weniger Sekunden, der CO-Sensor ist dagegen deutlich langsamer), resultieren die Signalstreuungen daher aus den unterschiedlichen Sensoransprechgeschwindigkeiten innerhalb des Systems.

Im vorliegenden Fall führt das zu schnellen Sprüngen entlang der H₂-Achse bei langsamen Bewegungen entlang der CO-Achse. Diese Schwankungen sind nachteilig, weil sie entweder die Erkennungssicherheit reduzieren oder die Fehlalarmrate ansteigen lassen, aus diesem Grund besteht ein starkes Interesse an ihrer Unterdrückung.

Eine Angleichung des zeitlichen Verhaltens unterschiedlicher Sensortypen in einem Sensorarray seitens des Sensorherstellers ist nicht möglich. Es verbleiben prinzipiell zwei Möglichkeiten:

- erstens ließen sich rasche Konzentrationswechsel am Ort der Sensoren z.B. durch Diffusionssperren vermeiden. Dadurch würde jedoch das Gesamtsystem sehr langsam, was für viele Anwendungen nicht akzeptabel ist.
- zweitens kann man versuchen, seitens der Signalverarbeitung den dynamischen Eigenschaften der Sensoren Rechnung zu tragen.

Der letztgenannte Punkt ist Gegenstand des nachfolgenden Kapitels.

5.3 Verarbeitung zeitabhängiger Gassensorsignale

Oxidische Halbleitersensoren reagieren auf Konzentrationswechsel oxidierender oder reduzierender Gase mit einer Änderung ihres Leitwerts zu einem neuen Endwert. Strenggenommen wird dieser Endwert nie erreicht, da es sich hierbei um einen asymptotischen Vorgang handelt. Eine übliche Geschwindigkeitsangabe für einen Sensor ist jedoch seine sogenannte T_{90} -Zeit, damit ist die Zeit gemeint, die bis zum Erreichen von 90% des Endwertes vergeht. Sie ist abhängig von den Sensoreigenschaften (z.B. Temperatur, Katalysatoren, ...), den angebotenen Gasen und deren Konzentrationen, typische Werte liegen im Bereich von Sekunden bis Minuten. Eine Notwendigkeit zur Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Leitwertänderungen ergibt sich in verschiedenen Bereichen der Gassensorik:

- Übliche Geräte zur Bestimmung von Gaskonzentrationen sind auf Sensorendwerte kalibriert. Man erstellt hierzu in einer Kalibrationsphase eine Konzentrations-Leitwertkennlinie des Sensors. Nach jedem Konzentrationswechsel wird der neue Endwert des Leitwertes (der Gleichgewichtswert) abgewartet und in die Meßkurve eingetragen. Die Bestimmung der Gaskonzentrationen im anschließenden Gerätebetrieb mit diesem Sensor verläuft dann umgekehrt durch Ablesen dieser statischen Sensor-kennlinie. Bei kontinuierlichen Messungen nach diesem Verfahren nimmt der Anzeige-fehler des Gerätes umso mehr zu, je stärker der Sensor von seinem Gleichgewichtswert entfernt ist. Dies ist insbesondere bei schnellen Konzentrationswechseln der Fall.
- Wünschenswert ist oft auch eine Endwertvorhersage bei Sensoren mit sehr großen T_{90} -Zeiten in nicht-kontinuierlichen Messungen. Hintergrund ist hier die Frage, wie genau sich die Endwerte der Leitwerte aus den Anfangswerten der Messung abschätzen lassen.
- In Multisensoranwendungen führen unterschiedliche Zeitkonstanten der Einzelsensoren zu Fehlanzeigen, wenn die Geräte nur auf die Sensorendwerte kalibriert wurden. Bei kontinuierlichen Messungen ist bei schnelleren Konzentrationswechseln eine Kompensation der unterschiedlichen Zeitkonstanten notwendig.
- Ein weiterer Aspekt in der Multikomponentenanalyse ist die Zunahme der Sensorspezifität durch die Auswertung dynamischer Messungen, sogenannter Transient-Response-Pattern [Yea 94], [Sam 94], [Koh 95, c]. Bei diesen extrahiert man aus dem Verlauf der Leitwertänderungen zusätzliche Parameter (z.B. charakteristische Punkte auf den Meßkurven bei Relaxationsmessungen, Zeitkonstanten) zur Steigerung der Sensorselektivitäten.

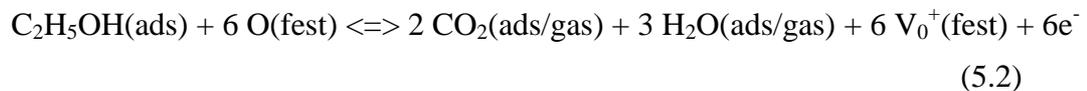
In den folgenden Abschnitten werden die verschiedenen Entwicklungsschritte der Signalverarbeitung zeitlich veränderlicher Sensorsignale dargestellt, ausgehend von Verfahren bei definierten Anfangsbedingungen bei Ein- und Mehrsensoren hin zu Methoden, welche den kontinuierlichen Betrieb von Systemen zulassen.

5.3.1 Signalverarbeitung für definierte Anfangsbedingungen

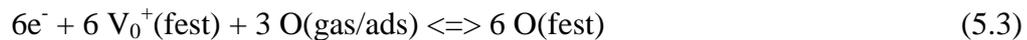
5.3.1.1 Endwertvorhersage aus der Anfangssteigung des Sensorsignals

Heiland et al untersuchte 1979 die Möglichkeit einer Endwertvorhersage aus der Anfangssteigung eines Halbleitersensorsignals zur Konzentrationsbestimmung [Hei 79]. Für den speziellen Fall der Messung von Alkohol in Umgebungsluft gelang ihm damit ein schnelles Meßverfahren, welches innerhalb einer halben Sekunde bei definierten Anfangsbedingungen die Gaskonzentration anzeigte.

Kohlenwasserstoffe wirken im allgemeinen reduzierend auf n-leitende Metalloxide wie SnO₂ oder ZnO. Das Ethanolmolekül wird an den Oxid-Oberflächen unter Mitwirkung des Sauerstoffs aus dem Oxidgitter in Kohlendioxid und Wasser gespalten:



Die Rückreaktion und Regeneration erfolgt mit Hilfe des Luftsauerstoffs



Hierbei bedeuten O(fest) Sauerstoffatome im Festkörper, z.B. in ZnO oder SnO₂, V₀(fest) Sauerstofflücken im Festkörper (Donatoren) und O(gas/ads) adsorbierte Sauerstoffmoleküle im Gleichgewicht mit dem gasförmigen Sauerstoff der Luft [Hei 79].

Vor allem zu Beginn der Hinreaktion wirkt auch der adsorbierte Luftsauerstoff mit. Dementsprechend wird dann weniger Gittersauerstoff verbraucht und es entstehen weniger Sauerstofflücken, dafür jedoch freie Adsorptionsplätze. Entsprechendes gilt für die Rückreaktion. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der chemisorbierte Sauerstoff Leitungselektronen bindet [Hei 79].

Die Gleichung für die Hinreaktion beschreibt die vollständige Oxidation des Ethanol. Es können jedoch auch andere Reaktionen ablaufen. So wurde bei massenspektroskopischen Untersuchungen festgestellt, daß der adsorbierte Alkohol bei 300°C als Wasserstoff und Acetaldehyd desorbiert [Koh 79]:



Der Wasserstoff kann durch Anreduktion eine Erhöhung des Oberflächenleitwertes hervorrufen. Die Oxidation des Acetaldehyds wirkt im gleichen Sinn [Hei 79].

Zusammenfassend gilt für den Nachweis von gasförmigen Kohlenwasserstoffen mit Sensoren aus n-leitendem Metalloxid, daß die Erhöhung des Leitwertes unter der Einwirkung des Meßgases erklärt werden kann durch eine katalytische Spaltung der Kohlenwasserstoffe an der Oberfläche des Metalloxids [Hei 79]. Dabei entstehen Spaltprodukte die reduzierend wirken und zunächst mit dem adsorbierten Luftsauerstoff reagieren. Die Anzahl der Do-

natoren werden damit erhöht. Die Donatoren geben durch Zufuhr thermischer Energie Elektronen an das Leitungsband ab. Nach Abschalten des Meßgases überwiegt die Regeneration der Halbleiteroberfläche durch den Luftsauerstoff. Der Leitwert nähert sich seinem ursprünglichen Wert [Hei 79].

Ebenso wie Kohlenwasserstoffe wird auch CO im allgemeinen als reduzierendes Gas für n-leitende Metalloxide angesehen. Die resultierende Erhöhung des Leitwertes kann dann zur Bestimmung der CO-Konzentration dienen. Modellvorstellungen ergeben sich aus der Literatur zur heterogenen Katalyse: CO wird an der Oberfläche zu CO₂ oxidiert. Das CO₂ desorbiert von der Oberfläche ab ca. 250°C [Hei 79].

Die Oxidation von CO verbraucht entweder Sauerstoff aus dem Gitter unter Bildung von Sauerstofflücken (Donatoren) oder adsorbiert den Sauerstoff, der als Oberflächenakzeptor Elektronen gebunden hat. In beiden Fällen steigt die Leitfähigkeit an der Oberfläche.

Bei Anwesenheit von Wasserdampf beschreibt [Hei 79] die Reaktionsgleichung



Der freiwerdende Wasserstoff reduziert dabei die Metalloxidoberfläche was zu einem Leitwertanstieg führt.

Zeitkonstanten

Die An- und Abklingzeiten für die Sensorsignale bzw. deren zeitliche Ableitung bei sprunghaften Konzentrationsänderungen hängen hauptsächlich von der Grundsubstanz, den Zusätzen, der Betriebstemperatur und der Vorgeschichte des Sensors ab [Hei 79].

Ag-dotierten ZnO Sinterproben zeigen für Ethanol im Vergleich zu Proben mit Pd-, Au- oder Pt-Dotierung die kürzesten Einstellzeiten, siehe Abb. 5.7. Bei einer Betriebstemperatur von 400°C liegt die Anklingzeit t_{90} bei 30 bis 100s für den Strom und für den Stromanstieg bei 1s. Die Abklingzeiten betragen 1 bis 10 min. für das Stromsignal und 5 bis 50s für das differenzierte Signal. Eine Erhöhung der Temperatur um 100 bis 200°C führt zu einer Verkürzung der Zeitkonstanten um einen Faktor 5 bis 10 [Hei 79].

Die Zeitkonstanten der SnO₂-Sinterproben besitzen bei 250 bis 300°C die gleichen Zeitkonstanten wie ZnO-Sinterproben bei 350 bis 400°C. Die Untersuchungen mit CO Prüfgasen ergaben ähnliche Werte für die Zeitkonstanten wie bei den Ethanolmessungen [Hei 79].

Die Meßgenauigkeit einer wahren Ethanolkonzentration von 0.8 ‰ anhand der Anfangssteigung des Stromsignals bei 10 aufeinanderfolgenden Messungen an einer ZnO-Probe bei 400°C betrug maximal 0.02 ‰, [Hei 79], siehe Abb. 5.8.

5.3.1.2 Berechnung von Sensorendwert und Zeitkonstanten bei Einzelsensoren

In [Vor 93] wurde eine Untersuchung zum Einsatz neuronaler Netze zur Signalauswertung bei p-leitenden Phthalocyanin-Sensoren vorgenommen.

Die schlechte Reproduzierbarkeit des Widerstands verschiedener Phthalocyanin-Schichten erforderte es, andere Kenngrößen auszuwerten. Hierzu wurden Messungen mit Gaspulsen durchgeführt und die Sensorantwort untersucht. Deren zeitlicher Verlauf war von zwei Effekten bestimmt:

- Gasdynamikeffekte in Mischvolumina (typ. Zeitskala 1-2 Sekunden), die mit schnellen Sensoren (Wärmeleitungssensor) nachweisbar sind und mit online-Verfahren (digitalen Filtern) korrigierbar sind.
- dem Sensormechanismus selbst und Effekten am Sensor (Zeitskala je nach Sensortyp Sekunden bis Minuten).

Bei den Phthalocyanin-Schichten sind dies die Adsorptionsreaktion und die Diffusion zu Adsorptionsplätzen. Diese beiden Effekte charakterisieren die Zeitkonstanten der Sensorantwort; sie sind unabhängig vom Grundwiderstand und der Empfindlichkeit (Widerstands- und Leitwertshub). Die Bestimmung der Zeitkonstanten ist mit einer quasi zweimaligen Differentiation verbunden, was zur Minimierung des Rauschens mehrere Mittelungen erforderlich macht.

Die inversen Zeitkonstanten $1/\tau_{\text{on}}$ von CuPc und PbPc steigen mit der Konzentration. Die Zeitkonstanten bei Ausschalten des Gases sind nur schwach konzentrationsabhängig. Die Zeitkonstanten stellen bei der Betriebstemperatur von 375 K somit eine geeignete Größe zur Bestimmung von Gaskonzentrationen dar. Sie werden von Veränderungen des Grundwiderstands und der Empfindlichkeit nicht berührt.

Es wurde gezeigt, daß neuronale Netze prinzipiell in der Lage sind, bei definierten Anfangsbedingungen aus Sensor-Sprungantworten Zeitkonstanten und Sensorendwerte zu bestimmen.

5.3.1.3 Anzeigebeschleunigung für Mehrensensoren bei definierten Anfangsbedingungen

Ebenfalls für definierte Anfangsbedingungen entwickelte Fabian [Fab 90] ein Multisensorsystem, welchem eine lineare Modellierung der Signaldynamik bei elektrochemischen Gassensoren zugrunde lag.

In seinem deutschen Patent der Nr. DE 39 01 789 von 1990 beschreibt er ein Verfahren zur Fehlerkorrektur bei der Anzeige von Multikomponenten-Fluid-Analysatoren (speziell auch Gasanalysatoren mit Sensoren). Dabei wird das dynamische Verhalten der Sensoren durch lineare Differentialgleichungen erster und höherer Ordnung modelliert und bei Konzentrationswechseln eine Endwertschätzung des Signals vorgenommen. Hierdurch ließen sich die beschriebenen transienten Anzeigefehler linearer Systeme reduzieren.

5.3.2 Kontinuierliche Rekonstruktion von Gaskonzentrationen

Bläser [Bla 95] und Endres [End 95] erweiterten 1995 die Entwicklung Gardners [Gar 90] auf zeitlich veränderliche SnO_2 -Sensorsignale indem sie die neuronalen Netze nicht nur mit den Gleichgewichts- sondern auch mit Übergangswerten trainierten. Neben der Reduktion transients Fehler waren auch die Anzeigebeschleunigung von Interesse. So konnten die Systeme in einer Laboranwendung bereits nach wenigen Sekunden genaue Kon-

zentrationen vornehmen obwohl die Anstiegszeiten der Sensoren im Bereich mehrerer Minuten lag.

5.3.2.1 Anzeigebeschleunigung bei Einsensorsystemen

In diesem Abschnitt wird zunächst die Vorgehensweise bei der Rekonstruktion von Gaskonzentrationen aus den Leitwerten eines SnO₂-Sensors anhand einer Modellsensorrechnung, sowie durch Anwendung neuronaler Netze vorgestellt. Anschließend werden beide Verfahren auf eine Leitwertmessung eines Dickschichtsensor mit Interdigitalstruktur bei Angeboten von n-Hexan angewandt und verglichen.

Anwendung des Langmuirschen Adsorptionsmodells:

Die modellbasierte Rechnung beinhaltet eine Darstellung des Operators Φ zum Übertragungsverhalten des Sensors bei Gasangeboten. Sie beruht auf dem in Kapitel 2.1.2.4 beschriebenen Langmuir-Modell. Die Gesamtleitwertänderung läßt sich dabei in zwei Anteile aufspalten (schnelle und langsame Komponente), deren Endwerte und die Zeitkonstanten der Änderungen nichtlinear mit den Gaskonzentrationen gekoppelt sind.

Die freien Parameter des Modells werden anhand einer Kalibrationsmessung angepaßt. Lediglich bei der Behandlung der Konzentrationsabhängigkeiten bei den Zeitkonstanten wird vom exakten Langmuir-Modell abgewichen und ein empirisch besser geeigneter Verlauf

$$\tau_i(p) = \tau_{0,i} - \tau_{\max,i} \cdot (1 - \exp(-c_i \cdot p / k_{d,i})) \quad (5.6)$$

gewählt.

Die kontinuierliche Berechnung der Konzentrationen verläuft nach einem iterativen und rekursiven Verfahren:

1.) Von bekannten Werten für die schnelle und langsame Komponente G_1 und G_2 zur Zeit t aus wird bei der Messung eines neuen Gesamtleitwerts $G(t+\Delta t)$ des realen Sensors iterativ die Konzentration $p(t)$ berechnet, welche beim Modellsensor zum gleichen neuen Leitwert geführt hätte.

2.) Danach werden mit dieser Konzentration die neuen Werte der Komponenten $G_1(t+\Delta t)$ und $G_2(t+\Delta t)$ berechnet und das Verfahren geht wieder zu a).

Dieses Verfahren ist somit ein nichtlinearer IIR-Filters (Infinite Impulse Response).

Anwendung neuronaler Netze:

Das zweite Verfahren nimmt eine modellfreie Approximation der Umkehrfunktion des Operators Φ vor: Ein neuronales Netz wird anhand des aktuellen und einer Reihe zurückliegender Leitwerte trainiert, die Gaskonzentration des vorangegangenen Zeitschritts auszugeben. Das Schema dieses Verfahrens ist in Abb. 5.9 aufgetragen. Das bei der genannten Messung verwendete Netz hatte 11 Eingänge (dort lagen der aktuelle Leitwert, sowie der vor 1, 2, 3, ..., 10 Zeitschritten an), 2 verdeckte Schichten mit je 10 Neuronen und einen Ausgang, alle Neuronen hatten eine logistische Aktivierungsfunktionen.

Trainiert und getestet wurde mit allen 1800 Mustern, welche bei dieser Meßreihe mit der beschriebenen Zuordnung von Netzeingang und Ausgang möglich sind.

Die Abb. 5.10 und 5.11 zeigen von oben nach unten in (a) die Konzentrationsprofile der n-Hexan-Angebote, in (b) die zugehörigen Leitwerte eines SnO₂-Sensors mit Interdigitalstruktur, in (c) die Rekonstruktionen der Gaskonzentrationen mit den einzelnen Verfahren und in (d) die Fehler in den Rekonstruktionen. Obwohl der Sensor nach dem 600 s dauernden Gasangebot noch längst nicht den Endwert erreicht hat, erkennt man, daß sowohl bei der modellbasierten Rechnung, als auch beim neuronale Netz die Anzeige bald nach Beginn des Angebots "steht". Die Abb. 5.12 und 5.13 zeigen eine Ausschnittsvergrößerung für das Angebot von 60 ppm. Während die Modellrechnung erst nach ca. 60 s einen Fehler von 5 ppm unterschreitet, ist die Anzeige bei dem neuronalen Netz nach 5 bis 10 s korrekt. Dennoch bedeutet auch die Verwendung des analytischen Verfahrens eine deutliche Anzeigebeschleunigung (Faktor > 10) gegenüber dem Ablesen einer statischen Kalibrationskurve.

Die verbleibenden Fehler bei der Modellrechnung haben folgende Ursachen:

- 1.) Die Anwendung des Langmuir-Modells beschreibt die Dynamik des Sensors noch nicht adäquat, hier sind weitere Arbeiten zur Modellierung des Sensorverhaltens notwendig.
- 2.) Bei der Bestimmung der Zeitkonstanten in den Kalibrationsmessungen traten Fehler auf, da die Datenaufnahmerate mit einer Messung in 5s in der gleichen Größenordnung wie die der schnellen Komponente lag.

Die folgende Tabelle führt die Vor- und Nachteile beider Verfahren auf:

	Modellsensor	neuronales Netz
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> • schnell: Anzeigebeschleunigung gegenüber statischer Messung > 10 • das Berechnungsverfahren ist transparent • die Modellparameter lassen sich durch wenige Kalibrationsmessungen bestimmen • Nachkalibrationen erfordern weniger Aufwand als modellfreie Verfahren • Sensormodelle sind erweiterbar (z.B. zur Abschätzung der Zuverlässigkeit der Anzeige oder zur Selbstdiagnose) 	<ul style="list-style-type: none"> • sehr schnelle, sehr präzise Anzeige • keine Modellierung zum Sensorverhalten notwendig, da selbstlernendes Verfahren
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> • umfangreiche Modellierung zur Beschreibung des Sensorverhaltens notwendig • numerische Stabilität der Berechnung ist bei äußeren Störungen nicht notwendig gegeben 	<ul style="list-style-type: none"> • notwendige Messungen für Trainingsdaten des Netzes sind sehr umfangreich • jede Nachkalibration bedeutet (bislang) erneut eine Messung mit allen erforderlichen Trainingsdaten

5.3.2.2 Mehrsensorsysteme

In [Bla 95] ist eine Simulation zur schnellen Konzentrationsanzeige zum Nachweis zweier Gase mit zwei Sensoren angewandt worden. Hierzu sind zwei Modellsensoren definiert worden, deren Dynamik auf dem Langmuir-Modell beruhen und in den Parametern realen Sensoren entlehnt ist. Die Sensoren zeigten große, aber unterschiedliche Querempfindlichkeiten zu zwei hypothetischen Testgasen.

Die Konzentrationsprofile zur Berechnung der Sensorleitwerte der Trainingsdaten bestanden aus zwei unabhängigen Zufallsfolgen für je Gas 1 und 2. Die Konzentrationen blieben 3 min. konstant, dann wechselten sie für beide Gase. Die Dauer dieses Gasmischprogramms betrug ca. 7 h (25000 s).

Das neuronale Netz war auch hier vom Feed-Forward-Typ, es hatte 38 Eingänge (je 19 Leitwerte, aktueller und frühere, für einen Sensor), 2 verdeckte Schichten mit je 15 Neuronen und ein Ausgangsneuron. Die Aktivierungsfunktion aller Neuronen war die logistische. Das Training der Netze wurde mit der Lernfunktion Backpropagation mit Trägheitsterm durchgeführt. Ausgegeben werden sollte die Konzentration von Gas 1 oder Gas 2.

Die Abb. 5.14 und 5.15 zeigen die Ausgabe des trainierten Netzes zur Anzeige von Gas 1 bezüglich der Testdaten. Dabei ist in (a) das Profil der Konzentrationen beider Gase gezeigt, in (b) die Ausgabe des neuronalen Netzes zur beschleunigten Anzeige, sowie die eines auf Sensorendwerte kalibrierten Gerätes. In (c) und (d) sind die Fehler der statischen und dynamischen Anzeige zu sehen.

Abb. 5.14 zeigt dabei einen Ausschnitt, wie er auch in der Trainingsmenge auftrat, denn die zwei Gase ändern nach 180 s ihre Konzentrationen auf neue Zufallswerte. Das dynamische neuronale Netz folgt den Änderungen sehr schnell und genau, während die statische Rekonstruktion den neuen Konzentrationen nachläuft. Dennoch ist auch hier die Wirkung des Störgases sehr gering.

Auf Abb. 5.15 ist in (a) ab ca. 3300 s ein Konstantangebot von 30 ppm Gas 2 mit einer Modulation von 7 ppm zu sehen (Periode von 360 s). Ab 4200 s nimmt die Konzentration von Gas 1 linear von 0 auf 30 ppm in 900 s zu und geht danach auf 0 ppm zurück. Die dynamische Rekonstruktion zeigt in diesem Fall eine Reihe von Artefakten. Zwar wird der Verlauf dieses speziellen Profils gut rekonstruiert, dies leistet die statische Anzeige hier jedoch auch (von dem Nachläufer beim Abschalten abgesehen). Zu Beginn des Einschaltens von Gas 2 tritt eine kurze Fehlanzeige von ca. 5 ppm auf. Darüber hinaus zeigt das Netz eine Tendenz, nach dem einem Gasangebot und Abwesenheit aller Gase stufenweise auf 10 ppm anzusteigen.

5.3.3 Visualisierung und Optimierung dynamischer Eigenschaften neuronaler Netze

Ein wichtiger Aspekt bei der Verwendung von neuronalen Netzen zur schnellen Endwertvorhersage ist die Wahl eines geeigneten Prüfverfahrens für die Güte der Netze (bzw. der Endwertvorhersage). Ein herkömmliches Verfahren ist der Test im Zeitbereich, d.h. die Konzentrationsanzeige des NN wird mit der tatsächlichen Konzentration verglichen. Die Abweichungen der Netzanzeige von der tatsächlichen Konzentration sollen dabei möglichst gering sein. Bei dieser Methode besteht jedoch die Unsicherheit, daß wichtige Testfälle übersehen werden, bei denen größere Anzeigefehler auftreten können.

In der Signaltheorie wird das Übertragungsverhalten von Bauelementen auch im Frequenzbereich getestet. Es wurden neuronale Netze auf simulierte Daten und reale Sensordaten angewandt, um das Übertragungsverhalten von Halbleiter-Gassensoren zu approximieren. Die neuronalen Netze wurden sowohl in der Zeit- als auch in der Frequenzdarstellung geprüft [Bla 98].

5.3.3.1 Anwendung neuronaler Netze auf lineare Probleme

Auch wenn der Hauptvorteil beim Einsatz neuronaler Netze darin besteht, daß diese sehr komplexe nichtlineare Zusammenhänge beschreiben können, ist eine Betrachtung zur Anwendung auf lineare Probleme interessant. In diesem Fall ist das Netz gezwungen, einen nichtlinearen Fit bzgl. der Daten vorzunehmen.

Zur Illustration der Zusammenhänge wurde zunächst ein lineares Tiefpaßfilter als Modellsensor mit einer Zeitkonstante von $\tau = 10$ s verwendet. Die Differenzgleichung zur Berechnung der aktuellen Ausgangswerte eines diskreten Tiefpasses mit der Abtastperiode Δt kann mit der Laplace-Transformation aus der Differentialgleichung des Filters hergeleitet werden. Sie lautet:

$$g(t_n) = \alpha \cdot g(t_n - \Delta t) + (1 - \alpha) \cdot c(t_n), \quad \alpha = e^{-\Delta t/\tau} \quad (5.7)$$

Die Differenzgleichung des "inversen" Tiefpasses, erhält man durch Auflösen von Gl. (5.7) nach $c(t_n)$:

$$c(t_n) = \frac{g(t_n) - \alpha \cdot g(t_n - \Delta t)}{1 - \alpha} \quad (5.8)$$

Die aktuelle Konzentration $c(t_n)$ berechnet sich aus einer gewichteten Summe des aktuellen Leitwertes $g(t_n)$ und des vorherigen Leitwertes $g(t_n - \Delta t)$. D.h., Gl. (5.8) stellt ein diskretes Filter mit zwei Eingängen und einem Ausgang dar.

Zur Berechnung der Übertragungsfunktion aus der Differenzgleichung eines diskreten Filters wird die z-Transformation als mathematisches Hilfsmittel verwendet [Azi 83]. Sie entspricht dem Spezialfall der Laplace-Transformation für diskrete Signale. Die z-Transformierte erhält man formal, wenn man die komplexe Zahl $s = \delta + j\omega t$ in der

Laplace-Transformierten durch $z = j\omega\Delta t$ ersetzt. Die Übertragungsfunktion des diskreten "inversen" Tiefpaßfilters berechnet sich aus (5.8) zu:

$$H(\omega) = \frac{1 - e^{-j\omega\Delta t}\alpha}{1 - \alpha} \quad (5.9)$$

$$\text{mit } |H(\omega)| = \frac{\sqrt{1 - 2\alpha \cdot \cos(\omega \cdot \Delta t) + \alpha^2}}{1 - \alpha} \quad (\text{Verstärkung}) \quad (5.10)$$

$$\varphi(\omega) = \arctan\left[\frac{\alpha \cdot \sin(\omega \cdot \Delta t)}{1 - \alpha \cdot \cos(\omega \cdot \Delta t)}\right] \quad (\text{Phasengang}) \quad (5.11)$$

Es wurden verschiedene Neuronale Feed Forward Netze zur Rekonstruktion der Eingangswerte aus den Ausgangswerten eines Tiefpaßfilters ($\tau = 10$ s) trainiert. Die Trainingsergebnisse wurden im Zeitbereich durch Vergleich der Netzausgänge mit den Sollausgängen getestet. Außerdem wurde das Übertragungsverhalten der Neuronalen Netze im Frequenzbereich untersucht.

Zum Training der Neuronalen Netze wurde ein diskreter Datensatz erzeugt. Das Konzentrationsprofil bestand aus einer Folge von Rechteckpulsen von je 1 min Dauer, mit Werten im Intervall $[0;1]$. Die Reaktion des Modellsensors auf das Gasangebot wurde nach Glg. 5.7 berechnet, siehe Abb. 5.16 (b). Die Eingangsmuster der Neuronalen Netze bestanden aus den so erhaltenen aktuellen "Leitwerten" und bis zu neun vergangenen Leitwerten. Die untersuchten Netze hatten 2, 5 und 10 Eingangsneuronen, je zwei verdeckte Schichten mit 5 bis 10 Neuronen und jeweils ein Ausgangsneuron.

Das Netztraining geschah mit der Backpropagation-Regel, die Trainingsdauer betrug ca. 3000 bis 5000 Durchläufe. Es wurden Abtastfrequenzen von 1 und 0.5 s verwendet.

Alle Netze wurden mit dem Trainingsdatensatz getestet. Abb. 5.16 zeigt das rekonstruierte Konzentrationsprofil (c), sowie die Anzeigefehler (d) eines neuronalen Netzes mit 5 Eingängen. Zu Beginn und nach Ende der "Gasangebote" treten die größten Fehler in der Konzentrationsanzeige auf, ansonsten beträgt der Anzeigefehler im Mittel weniger als 0.16 % vom Endwert.

Die statische Kennlinie des Modells ist in Abb. 5.17 (a) in der durchgezogenen Linie zu sehen, die gepunktete Linie gibt die Approximation des neuronalen Netzes an. Beide Kurven liegen im trainierten Bereich $[0, 1]$ sehr nah beieinander. Außerhalb dieses Bereichs steigt der Berechnungsfehler zunehmend an, siehe (b).

Im Frequenzbereich wurden die neuronalen Netze mit periodischen Eingangssignalen der Form

$$g(t_n) = A_{in} \cdot \cos(\omega \cdot t_n) + b \quad (5.12)$$

getestet. A_{in} ist die Amplitude, ω die Frequenz und b der statische Anteil des Eingangssignals. Die Frequenz wurde bei festem A_{in} und b in Schritten von $\Delta\omega = \pi/60$ variiert. Die neuronalen Netze zeigten periodische cosinusförmige Ausgangssignale, die sich durch Amplitude und Phasenlage von den Eingangssignalen unterschieden. Die aus diesen Daten gewonnenen Verstärkungen und Phasenverschiebungen wurden als Bodediagramme in Abhängigkeit der Frequenz aufgetragen.

In Abb. 5.18 ist das Bodediagramm eines neuronalen Netzes mit 2 Eingängen für $A = 0.005$ und $b = 0.3$ zu sehen. In (a) ist die Verstärkung $|H| = A_{out}/A_{in}$ und in (b) die Phasenverschiebung φ des Ausgangssignals über der Frequenz aufgetragen. Die berechneten Werte des inversen Tiefpaßfilters sind gestrichelt eingetragen. Alle Bodediagramme der getesteten NN sind periodisch mit der Abtastfrequenz ω_a . Das "Rauschen" in der gemessenen Phase ist eine Folge der Bestimmung der Phasenverschiebung aus diskreten Signalen.

weitere Ergebnisse

Ein Neuronales Netz, das die Eingangswerte eines Tiefpasses aus dessen Ausgangswerten rekonstruieren soll, bildet ein diskretes Filter nach; die Übertragungsfunktion des "neuronalen Filters" ist periodisch zur Abtastfrequenz ω_a . Allerdings wird die Umkehrung des Tiefpasses nicht exakt nachgebildet:

Bei allen Netzen wurde eine Abhängigkeit der Verstärkung von der Modulation, A_{in}/b , der Eingangssignale gefunden. Die Verstärkung hat für unterschiedlich große statische Anteile bei gleicher Amplitude der Eingangssignale verschieden große Maxima. Dies wurde ebenfalls bei der Variation der Amplitude bei gleichem statischen Anteil gefunden. In der Phase ist dagegen keine Abhängigkeit von der Modulation zu sehen. Ein Grund für die Abhängigkeit der Verstärkung von der Modulation kann die logistische Aktivierungsfunktion der Ausgangsneuronen sein, deren Wertebereich im Intervall $]0, 1[$ liegt.

Der Verlauf der Übertragungsfunktion hängt weiterhin von der Anzahl der Eingänge ab. Die zuvor beschriebene getastete Umkehrung des Modellsensors wurde als diskretes Filter mit zwei Eingängen realisiert. Beim Netztest im Frequenzbereich stimmte die Übertragungsfunktion des NN mit 2 Eingängen am besten mit der Theorie überein. Die Netze mit mehr Eingängen zeigten deutliche Abweichungen vom theoretischen Verlauf des Bodediagramms auf.

Im Folgenden wurde daher versucht, das Übertragungsverhalten der untersuchten Netze durch ein Filter mit mehreren gewichteten Eingängen g wiederzugeben. Die Untersuchung wurde auf die Verstärkungen der Netze mit 2 und 5 Eingängen beschränkt.

Der Ausgang eines solchen Filters berechnet sich zu

$$c(t_n) = \frac{g(t_n) - b_1 \cdot \alpha \cdot g(t_n - 1 \cdot \Delta t) - \dots - b_{m-1} \cdot \alpha \cdot g(t_n - (m-1) \cdot \Delta t)}{b_m \cdot (1 - \alpha)}, \quad (5.13).$$

mit $\alpha = e^{-\Delta t/\tau}$ und τ als Zeitkonstante

Die Gewichte b_1, b_2, \dots, b_m sind die anzupassenden Parameter. Die Verstärkung für ein Filter mit gewichteten Eingängen nach Gl. (5) wurde mit Mathematica analytisch berechnet. Anschließend wurden die Kurven für 3 und 5 Eingänge mit Origin an die Übertragungsfunktionen der Netze angepaßt. Die Parameter und die mittleren relativen Fehler der Fitkurven sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

m_{netz}	m_{filter}	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	f_{rel}
5	3	1.1025	0.0725	--	--	1.0703	$3.7 \cdot 10^{-2}$
	5	1.1857	0.0602	-0.0399	0.0152	1.1138	$8.7 \cdot 10^{-5}$
2	3	0.9939	0.0055	--	--	1.0068	$2.2 \cdot 10^{-3}$
	5	0.9942	0.0055	0.0010	0.0003	1.0070	$3.8 \cdot 10^{-4}$

Parameter $b_1 \dots b_5$ der Filter mit $m_{\text{filter}} = 3$ und 5 Eingängen bei den Neuronalen Netzen mit $m_{\text{netz}} = 2$ und 5 Eingängen aus T1... T3, T6 und mittlere relative Fehler f_{rel} .

Bei allen Netzen konnten mit 5 Parametern kleinere Fehler erzielt werden, als mit 3. Für das Netz mit 2 Eingängen ist der Fehler bei der Anpassung mit 3 Eingängen um drei Größenordnungen geringer als bei den übrigen Netzen. Bei den Netzen mit 5 Eingängen weichen die Fits mit 3 Eingängen deutlich von der gemessenen Verstärkung ab.

5.3.3.2 Anwendung auf ein nichtlineares Gassensormodell (Langmuir-Isotherme)

Das zweite System betrachtet ein stark vereinfachtes Sensormodell basierend auf dem Langmuirschen Adsorptionsmodell. Es bildet wesentliche dynamische Eigenschaften von Halbleitersensoren nach wie konzentrationsabhängige Leitwertänderungen und Zeitkonstanten. Es wurden zwei verschiedene Sorten von Adsorptionsstellen für Gasmoleküle modelliert, um einen schnellen und einen langsamen Anteil der Signaländerungen bei Gasangeboten zu simulieren, welche auch bei realen Sensoren beobachtet werden.

Zunächst wurden (künstliche) Sensorleitwerte zu einer gleichverteilten Zufallssequenz künstlicher Gasangebote eines Konzentrationsbereichs von $\{0; 80\}$ (ppm) berechnet, die Datenaufnahmerate wurde zu $\Delta t = 1$ (s) angenommen. Die Konzentrationswerte wurden für 180 Zeitschritte (s) konstant gehalten, die Gesamtlänge der künstlichen Daten betrug 15700 (s).

Neuronale Netze wurden auch hier trainiert, die aktuellen Gaskonzentrationen anhand der Leitwertsequenz zu berechnen. Diese hatten 19 Eingänge und zwei verdeckte Schichten mit je 10 Einheiten sowie eine Ausgangseinheit. Die Eingangsdaten wurden zeitlich nicht äquidistant aufgenommen, da sich in Voruntersuchungen [Bla 95] gezeigt hatte, daß die Netze schneller lernen, wenn die zeitlichen Abstände zur Vergangenheit hin größer werden.

Ein Ausschnitt der Ergebnisse ist in Abb. 5.19 zu sehen. In (a) ist die künstliche Gaskonzentration und in (b) der korrespondierende Verlauf des Sensorleitwerts zu sehen. Die durchgezogene Linie in (c) zeigt die Berechnung des neuronalen Netzes. Obwohl der Sensorleitwert noch deutlich von seinem statischen Endwert entfernt ist, zeigt dieses die Kon-

zentration sehr schnell bereits mit guter Genauigkeit an. Der Anzeigefehler ist in (d) zu sehen.

Die statische Kennlinie des Modellsensors ist in Abb. 5.20 (a) in der durchgezogenen Linie zu sehen, die gepunktete Linie gibt die Berechnung des neuronalen Netzes an. Beide Kurven liegen im trainierten Bereich $[0, 80]$ sehr nah beieinander. Außerhalb dieses Bereichs steigt der Berechnungsfehler stark an, siehe (b). Somit deuten die sehr guten Interpolationseigenschaften keineswegs auf brauchbare Extrapolationen hin.

Die Verstärkung als Funktion der Kreisfrequenz des inversen Sensormodells sowie die der Approximation durch das neuronale Netz sind in Abb. 5.21 (a) aufgetragen. Durch die stark nichtlinearen Modelleigenschaften hängen diese Kurven vom statischen Anteil der Eingangssignals ab. Die gezeigten Kurven wurden mit einem statischen Anteil von 20 (ppm) bei Überlagerung durch sinusförmige Konzentrationsschwankungen einer Amplitude von 0.01 (ppm) und Kreisfrequenzen im Bereich $[0.0005, 10.0]$ berechnet. In (b) ist der Quotient der Verstärkung zwischen Netzapproximation und Modell gezeigt. Im Bereich von 0.2 s^{-1} bis 1 s^{-1} , welcher mit Signalperioden von 30s bis 6s korrespondiert, ist der Quotient größer als 1. Hier reagiert das Netz bis zu einem Faktor 1.2 zu stark auf Variationen im Eingangssignal. Außerhalb dieses Bereiches (vor allem bei tiefen Frequenzen) geht der Faktor dagegen zurück auf Werte von bis zu 0.7. Eine umfassende Analyse der Kurve ist sehr schwierig, nicht zuletzt durch Effekte infolge der nichtäquidistanten Abtastung und komplizierten Netzstruktur. Dennoch eignen sich diese Kennlinien zur Visualisierung grundlegender dynamischer Eigenschaften neuronaler Netze.

5.3.3.3 Anwendung auf reale Messungen mit Halbleitersensoren

Zuletzt wurde ein neuronales Netz mit realen Meßdaten eines Halbleitersensors trainiert und getestet. Zum Training des Netzes wurden die Meßwerte eines SnO_2 -Dickschicht-Sensors (UST 1000) bei Angebot von Benzol in Konzentrationen bis 18 ppm und einer relativen Feuchte von 50 % verwendet. Die Sensortemperatur betrug ca. 230°C . Die Gaskonzentrationen wurden für 360s konstant gehalten, anschließend wurde ein neuer Zufallswert im Bereich 0 bis 18 ppm gewählt und am Gasmischer eingestellt. Die Gesamtdauer der Messungen betrug etwa 9 h bei einer Datenaufnahmerate von einer Messung in 4s (siehe Abb. 5.22).

Neuronale Netze wurden trainiert, den aktuellen Konzentrationswert aus dem Leitwertverlauf des Sensors zu berechnen. Die Netze hatten 13 Eingänge, zwei verdeckten Schichten mit je 10 Neuronen und einem Ausgang verwendet. Aufgrund vornagegangener Experimente wurden die Eingangsneuronen zeitlich nicht äquidistant verteilt, vielmehr nahmen die zeitlichen Abstände zur Vergangenheit hin zu. Die Gesamtzahl der Muster betrug 5.550. Als Lernfunktion wurde die Backpropagation-Lernregel verwendet. Das Training wurde nach ca. 2000 Durchläufen beendet.

Die Abb. 5.23 zeigt in (a) einen Ausschnitt des Sensorsignalverlaufs während der Gasmischermessungen. In (b) ist mit der durchgezogenen Linie die Benzolkonzentration und mit der gepunkteten Linie die Konzentrationsberechnung des neuronalen Netzes gezeigt. Man erkennt eine schnelle und präzise Benzolanzeige auch bei Konzentrationswechseln. Der Berechnungsfehler ist in (c) zu sehen.

Zur Untersuchung des trainierten Netzes wurden dessen statische und dynamische Eigenschaften anhand von Kennlinien und Bode-Diagrammen untersucht und, soweit möglich, mit dem realen Sensor verglichen.

Das statische Sensorsignal in Abhängigkeit der Benzolkonzentration ist in Abb. 5.24 (a) zusehen. Die Quadrate korrespondieren mit gemessenen Werten, die durchgezogene Linie zeigt einen sublinearen Fit der Form $a \cdot C^n$ mit C als Benzolkonzentration (Freundlichisotherme). Die gepunktete Linie entspricht der Approximation des neuronalen Netzes, welcher im trainierten Bereich (0 bis 18 ppm) sehr nahe am gefitteten Kurvenverlauf liegt. In diesem Bereich wird die statische Kennlinie des Sensors sehr gut interpoliert. Außerhalb des trainierten Bereichs beobachtet man jedoch sehr stark anwachsende Abweichungen von einem zu erwartendem Verlauf. Derart trainierte Netze sollten daher nicht zur Extrapolation angewendet werden. Der Berechnungsfehler findet sich in (b).

Zur Untersuchung der dynamischen Eigenschaften des neuronalen Netzes wurden dessen Verstärkung und Phase bei sinusförmigen Eingangssignalen betrachtet, siehe Abb. 5.25. Die Kurve wurde unter Annahme eines statischen Benzolkonzentration von 3 ppm berechnet. Eine Interpretation und Vergleich mit realen Sensoreigenschaften ist hier bedeutend schwieriger, da sich die Gasmischapparaturen nicht eignen, derartige dynamische Messungen am Sensor direkt vorzunehmen. Daher kann diese Kurve auch nicht mit experimentellen Daten verglichen werden. Die Verstärkung ist periodisch mit $\omega_g = \pi/2$ entsprechend einer Samplerate von 4 s. Außer einem Minimum bei ω_g findet sich ein weiteres tiefes Minimum bei $\omega = 0.69 \text{ s}^{-1}$ korrespondierend zu einer Periode von 9 s.

Vergleicht man die Kurvenform mit der aus der zuvor diskutierten Simulation, so kann man annehmen, daß Signaländerungen mit Perioden im Bereich 5 bis 15 s nicht genügend verstärkt werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Abweichungen. Fehler größer als 1 ppm klingen nach ca. 20 s ab. Die Ursachen für diese Abweichungen werden noch untersucht.

Der Einsatz von Modellvalidierungstest durch Anwendung der Gleichungen 2.36 bis 2.40 läßt sehr starke Abweichungen der Kurven vom gewünschten Verlauf erkennen (Abb. 5.26). Dies deutet auf eine Verzerrung der Approximation durch das neuronale Netz hin.

Vorteilhaft an dieser Auftragsung ist, daß Abweichungen in der Approximation vom exakten Verlauf leichter detektiert werden können als in den Bodediagrammen. Außer dem Fehlermodell (im vorliegenden Fall die Annahme eines normalverteilten Fehlers) sind keine weiteren Kenntnisse zur Beurteilung des Modells notwendig. Dagegen sind bei der Untersuchung der Bodediagramme experimentelle Vergleichsdaten notwendig, anhand derer man die Kennlinien der Approximation mit der realer Werte vergleichen kann.

5.3.3.4 Einsatz von Modellvalidierungsverfahren zur Optimierung neuronaler Netze

Bei den bisherigen Untersuchungen unterscheiden sich die Verfahren mit denen die Netze trainiert werden von denen, mit denen sie anschließend bewertet werden.

Dabei wurden die Netze nach dem Backpropagation- (oder davon abgeleiteten) Verfahren trainiert, einen quadratischen Fehler über Menge von Trainingsdaten zu minimieren. Anschließend wurden sie verschiedenen Untersuchungen unterzogen, um die dynamischen Eigenschaften zu extrahieren. Beispiele waren dabei die Bode-Diagramme bzw. der Einsatz von Modellvalidierungsverfahren im vorangegangenen Abschnitt.

Es stellt sich die Frage, ob man das abschließende Bewertungsverfahren nicht bereits in das Netztraining einfließen lassen kann.

Im folgenden soll für zukünftige Untersuchungen eine Methode vorgeschlagen werden, bei der man neuronale Netze nach einer für die eigentliche Anwendung interessierende Zielfunktion trainieren kann.

Im vorigen Abschnitt sind die Vorteile von Modellvalidierungsverfahren zum Test der dynamischen Eigenschaften neuronaler Netze angesprochen worden. Die Gleichungen 2.36 bis 2.40 stellen Bedingungen für eine optimale Approximation dar, auf die die neuronalen Netze hin optimiert werden sollen. Hierfür können Evolutionsstrategien eingesetzt werden, bei denen diese Bedingungen in die Zielfunktion des Optimierungprozesses eingebaut werden.

Anwendung auf ein nichtlineares dynamisches System:

Ein Grundsignal bestehe aus einer Folge von gleichverteilten Zufallswerten im Bereich $[1.0; 2.0]$, wobei jeder Wert für 10 Zeitschritte konstant gehalten wird. Anschließend wird ein neuer Wert aus dem Bereich gewählt, siehe Abb. 5.27 (a). Auf dieses Grundsignal wird ein normalverteiltes (weißes) Rauschen mit einer Varianz von 0.1 addiert, siehe Abb. 5.27 (b). Die Summe aus Grund- und Rauschsignal liegt als Eingang eines nichtlinearen Übertragungssystems an. Dieses nimmt zunächst eine Tiefpaßfilterung und anschließend eine sublineare Transformation vor. Man erhält das transformierte Ausgangssignal in Abb. 5.27 (d). Insgesamt wurden 3000 Meßpunkte berechnet

Aus diesem Ausgangssignal soll anhand verschiedener Methoden das Grundsignal rekonstruiert werden. Die zu vergleichenden Verfahren sind dabei

- die Umkehrung der exakten Transformation von Eingang auf Ausgangssignal (nichtlinearer Tiefpaß)
- der Einsatz eines neuronalen Netzes zur Rekonstruktion des Eingangsdaten durch Minimierung eines quadratischen Trainingsfehlers mit der Backpropagation-Lernregel sowie
- der Einsatz von Evolutionsstrategien zur Optimierung eines neuronalen Netzes anhand der Modellvalidierungsgleichungen

Ablauf des Optimierungsverfahrens mit Evolutionsstrategien:

Zunächst wird eine Population von 28 neuronalen Netzen erzeugt. Die Einzelindividuen unterscheiden sich dabei in den Gewichten zwischen ihren Neuronen. Diese Gewichte sollen hinsichtlich der Testgleichungen 2.36 - 2.40 optimiert werden.

Bei jedem Netz: wird dann der Approximationsfehler über die Datenmenge berechnet. Auf diesen Daten- und Fehlerverlauf werden die Modellvalidierungsgleichungen angewendet. Die Abweichungen von lag -20 bis +20 vom Idealverlauf wurden für jedes neuronale Netz aufaddiert. Sie quantifizieren die Fitness des jeweiligen Netzes.

Aus der Population werden die 8 besten Individuen herausortiert und zu 4 Paaren gruppiert. Jedes Paar erzeugt 5 Nachkommen durch Rekombination und Mutation. Die neue Gesamtpopulation wird einer weiteren Bewertung unterzogen.

Der Vorgang wird solange wiederholt, bis ein Individuum eine Fitness erreicht hat, welche als Abbruchkriterium des Verfahrens dient.

Die Abb. 5.28 zeigt ausschnittsweise die Ergebnisse der drei Verfahren. Es fällt zunächst auf, daß die Rekonstruktion durch das neuronale Netz, welches nach der Backpropagation-Regel trainiert wurde, am wenigsten stark vom ursprünglichen Signal abweichen. Die Rekonstruktionen durch Anwendung des exakten Modells sowie des nach den Modelltestgleichungen optimierten Netzes liegen sehr dicht beieinander und weichen stärker vom wirklichen Verlauf ab. Die folgende Tabelle führt die mittleren quadratischen Fehler auf:

Verfahren	mittl. quadratischer Fehler (Training)
exaktes Modell	0,0408
neuronales Netz (Backpropagation)	0,0166
neuronales Netz (Modellvalidierungsverfahren)	0,0404

Wendet man die Gleichungen 2.26-2.40 auf die Verfahren an, so erkennt man, daß das exakte Modell diese genau erfüllt (siehe Abb. 5.29 oben). Auch das nach diesen Testgleichungen optimierte neuronale Netz zeigt nur sehr geringe Differenzen vom idealen Verlauf. Dagegen beobachtet man beim neuronalen Netz, welches nach der Backpropagation-Lernregel trainiert wurde, sehr starke Abweichungen. Der deutlich geringere quadratische Fehler wurde in diesem Fall mit Verzerrungen in der Approximation des zugrunde liegenden Modells erkauft.

Die Anwendung der drei Verfahren auf einen weiteren Testdatensatz illustriert dies (Abb. 5.30). Bei diesem wurde der Wertebereich auf $[0.25; 2.0]$ erweitert, weiterhin wurde im Gegensatz zum vorigen Beispiel für jeden Zeitpunkt ein neuer Zufallswert berechnet.

Man erkennt in der Abbildung, daß das "Backpropagation"-Netz der schnelleren Dynamik des Signals nicht nachfolgt, zusätzlich unterschreitet es den trainierten Wertebereich nicht. Die übrigen beiden Verfahren weisen dagegen nur geringe Abweichungen vom tatsächlichen Grundsignal auf. Die folgende Tabelle führt die mittleren quadratischen Fehler für diesen Testdatensatz auf:

Verfahren	mittl. quadratischer Fehler (Test)
exaktes Modell	0,0409
neuronales Netz (Backpropagation)	0,2055
neuronales Netz (Modellvalidierungsverfahren)	0,0463

An diesem Beispiel wird zunächst an den bekannten Tatbestand erinnert, daß ein kleiner Trainingsfehler nicht mit einer guten Approximation eines den Daten zugrunde liegenden Modells korrespondieren muß.

Weiterhin erkennt man, daß es sehr wohl möglich ist, eine gute Modellapproximation zu erlangen wenn man die Testgleichungen 2.36-2.40 in den Optimierungsprozeß neuronaler

Netze oder sonstiger Verfahren einbaut. Hierfür lassen sich Evolutionsstrategien erfolgreich einsetzen.

5.4 Verfahren zur schnellen (Re-) Kalibration von Gassensorsystemen

5.4.1 Parameterstreuungen bei Halbleiter-Gassensoren

Die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Verfahren zum Einsatz neuronaler Netze zur zeitabhängigen Signalverarbeitung bei Halbleitergassensoren weisen eine Reihe von Vorteilen auf:

- sie erlauben eine sehr schnelle und genaue Anzeige
- eine analytische Modellierung des Sensorverhaltens ist nicht notwendig (selbstlernendes Verfahren)

Allerdings stehen dem noch folgende Nachteile gegenüber:

- die notwendigen Messungen für Trainingsdaten des Netzes sind sehr umfangreich
- eine Prüfung des Netzes auf mögliche Artefakte in der Anzeige erforderte bislang umfangreiche Testmessungen

Die oben aufgeführten Nachteile sind für die Praxis schwerwiegend, da schon innerhalb eines Sensortyps bei den Einzelsensoren sehr große Streuungen hinsichtlich ihrer Empfindlichkeiten und dynamischen Eigenschaften auftreten. Demnach müßte für jeden Einzelsensor eine individuelle Einmessung durchgeführt werden, um die notwendigen Trainings- und Testdaten für die neuronalen Netze zu erhalten (Meßdauer ca. 10 h). Weiterhin zeigen die Sensorparameter oft eine zeitliche Drift, die eine ähnliche Prozedur für die Rekalibration erfordern würde. Damit sind sie noch nicht anwendungstauglich.

Derartige Streuungen werden bei allen Herstellern von Halbleitergassensoren beobachtet und gehen zum Teil auf einen nicht genügend beherrschten Herstellungsprozeß zurück. Dies gilt auch für die zeitlichen Variationen der Parameter beim Sensorbetrieb, da deren Stabilisierung ebenfalls Gegenstand der Prozeßführung sein sollte.

Die Problematik der Parameterstreuungen tangiert nicht nur den Einsatz neuronaler Netze zur Approximation dynamischer Sensoreigenschaften. Die bislang veröffentlichten Ansätze zur Verwendung neuronaler Netze für Multisensorarrays zur Kompensation der Querempfindlichkeiten setzen eine Vielzahl von Kalibrationsdaten mit Gasgemischen voraus, siehe z.B. [Gar 93]. Abgesehen von der Schwierigkeit im Umgang mit bestimmten Gassorten (organische Lösungsmittel) sind sie auch aus Zeit- und Kostengründen nicht praktisch einsetzbar. Der Grund liegt auch hier in den Parameterstreuungen bei den Einzelsensoren und deren zeitlicher Drift.

5.4.2 Darstellung bisheriger Ansätze zur (Re-) Kalibration von Multisensorsystemen

In [Kel 96] wurden Untersuchungen zur Kalibration eines Mehrsensorsystems zur Erkennung von Braunkohlenschwelbränden vorgenommen, welches im Institut für Angewandte Physik der Universität Giessen entwickelt wurde. Die Branderkennung wird über eine re-

gelbasierte Auswertung des zeitlichen Verlaufs der Signale von selektiven Sensoren für CO und H₂ vorgenommen. Zunächst mußten die Sensoren hinsichtlich Stabilität der Empfindlichkeiten und Selektivitäten für die spezielle Anwendung qualifiziert werden. Für den Einsatz der Sensoren in dieser sicherheitsrelevanten Anwendung spielt die Stabilität der Empfindlichkeiten und der Querempfindlichkeiten über einen definierten Zeitraum hinweg eine sehr wichtige Rolle [Kel 96]. Um Änderungen der Eigenschaften zu erkennen, wurden die Sensoren in bestimmten zeitlichen Abständen sowie vor und nach Bränden mit Testgas beaufschlagt. Damit wurden Aussagen über Alterungs- oder Vergiftungseffekte gewonnen [Kel 96].

Abb. 5.35 (oben) zeigt die Signale der Wasserstoffsensoren verschiedener GSME in der Bekohlungsanlage bei den durchgeführten Prüfungen mit Testgas. Aufgrund des erheblichen Zeitaufwandes der Prüfprozedur von 6 Minuten Gasangebot zuzüglich einiger Minuten Zeit für Transport und Anbringung der Begasungskappe an das jeweilige Gerät wurde jeweils nur ein Teil der 36 in der Bekohlungsanlage installierten Geräte geprüft. Um für den einzelnen Sensor eine Tendenz erkennen zu können, wurden die Meßpunkte von drei ausgewählten H₂-Sensoren mit Linien verbunden. Im Mittel zeigt sich eine Zunahme der Empfindlichkeit im Laufe der Betriebsdauer von über 15 Monaten um weniger als 10 %. Einzelne H₂-Sensoren weisen eine Zunahme des Signals bei Prüfgas von ca. 20 % im Laufe der Zeit auf. Da die Prüfgaskonzentration von H₂ (10 ppm) mit der transportablen Prüfgasbox nur auf ca. 1 bis 2 ppm genau eingestellt werden kann, läßt sich eine genauere Aussage über die Sensoralterung nicht treffen, zumal auch Hintergrundgase in geringen Konzentrationen oder Änderungen der Luftfeuchtigkeit einen Einfluß haben [Kel 96].

Gleichzeitig mit der Prüfung der H₂-Sensoren erfolgte eine Prüfung des jeweiligen CO-Sensors mit zyklisch wechselnder Betriebstemperatur in Bezug auf Empfindlichkeit auf CO und Querempfindlichkeit auf H₂. Es sind dies Sensoren mit einem Temperaturzyklus mit $T_h = 350^\circ\text{C}$ und $T_l = 150^\circ\text{C}$. Abb. 5.35 (unten) zeigt die Signale S_{CO} der Sensoren von drei ausgewählten GSME bei den Prüfgasen 30 ppm CO (ausgefüllte Kreise) und 10 ppm H₂ (offene Kreise) [Kel 96]. Im Laufe des Untersuchungszeitraumes von etwa einem Jahr wird eine Abweichung der Signale vom Sollwert von bis zu 30 % beobachtet. Eine systematische Abnahme oder Zunahme der Empfindlichkeit ist nicht zu erkennen. Die Querempfindlichkeit auf H₂ bleibt während des betrachteten Zeitraumes kleiner als 1. Hier jedoch treten die Unterschiede zwischen den einzelnen Sensoren stärker hervor als die zeitlichen Änderungen. So zeigt sich bei dem Sensor in GSME 85.5 eine gleichbleibende geringe negative Querempfindlichkeit von -0,3, während der CO-Sensor in GSME 85.1 eine gleichbleibende Querempfindlichkeit von 1 aufweist [Kel 96].

Die gemessenen Signaländerungen werden als freie Parameter im regelbasierten Auswertungsverfahren eingetragen. Wegen der Selektivität und hohen zeitlichen Parameterstabilität der Sensoren sowie einfachen Handhabung der Prüfgasen wird der beschriebene Kalibrationsaufwand vom Anlagenbetreiber akzeptiert.

Stetter setzte 1992 neuronale Netze für ein Multisensorsystem mit teilselektiven, elektrochemischen Einzelsensoren ein [Ste 92]. Zur (Re-) Kalibration seines Systems wurde auch hier eine Empfindlichkeitsmessung an den Einzelsensoren durchgeführt. Da es sich hierbei um lineare Sensoren handelte, ließ sich die Signalverarbeitung durch Einstellung von Vorfaktoren schnell anpassen.

In [End 95] wird eine sog. "dynamische Testpunktverteilung" zur Verringerung der Kalibrationszeit für ein Mehrsensordsystem beschrieben. Die zur Kalibration verwendeten Sensorarrays bestehen aus 2-4 SnO₂-Sensoren. Untersucht wird die Detektion von Gemischen aus 0-500 vpm CO (Zielgas) und 0-20 vpm 1-Propanol (Störgas) in Luft mit 20 % relativer Feuchte. Die Kalibrationszeit beträgt ca. 1 Woche, wobei Gaskombinationen und Konzentrationen statistisch verteilt sind, um Einflüsse der Reihenfolge zu minimieren. Die Gasangebote dauern dabei bis zum Erreichen der Sättigungsleitwerte der Sensoren (ca. 10-20 Minuten).

Zur Konzentrationsanzeige werden Neuronale Feed Forward Netze mit 3-5 Eingängen, 6-12 verdeckten Neuronen und 2 Ausgängen entsprechend der zu detektierenden Gase verwendet. Die Datenvorverarbeitung besteht aus einer Korrektur der Kurzzeitdrift und einer Mittelung des Sensorsignale. Bei der dynamischen Testpunktverteilung (DTPD) ist die Verteilung der Zielgaskonzentrationen um die interessierende Gaskonzentration (CO: 30 ppm) sehr dicht im Vergleich zum übrigen Meßbereich: Im Bereich von 0-50 ppm wird die CO-Konzentration in 5-10 ppm Schritten variiert, ansonsten in 125 ppm Schritten. Ein neuronales Netz wurde mit Kalibrationsdaten nach der DTPD-Methode trainiert und zum Vergleich eines mit linearer Verteilung (125 ppm Schritte) der Testpunkte.

Beide Netze liefern im oberen Meßbereich sehr genaue Konzentrationsanzeigen, während das DTPD-Netz im Bereich um 30 ppm CO ein wesentlich besseres Ergebnis liefert als das lineare Netz. Die DTPD-Methode reduziert die Kalibrationszeit auf 20 % der vollen Kalibration mit 5 ppm Schritten im gesamten Meßbereich.

[Nat 95] beschreibt eine weitere Methode zur Verringerung der Kalibrationszeit für Sensorelemente. Die Kalibrationsmessungen werden an einem SnO₂-Dünnsfilmsensor mit NO₂ (1-9 ppm) und H₂S (0 und 9 ppm) durchgeführt: Bei festgehaltener H₂S-Konzentration werden nacheinander je 20 min lang 1, 3, 6 und 9 ppm NO₂ angeboten. Aus den Meßwerten werden 5 Kalibrationsdatensätze erzeugt, welche aus den Sensorleitwerten für 1, 6 und 9 ppm NO₂ nach jeweils 100, 200, 400, 800 und 1200 s bestehen. Zur Konzentrationsanzeige wird ein lineares Modell verwendet. Für Kalibrationszeiten unter 800 s wird eine zu große Konzentration angezeigt, wenn der Sättigungsleitwert für das Testgasangebot vorliegt. Zur Beschleunigung der Kalibration wird eine schnelle Hochrechnung der Sensorleitwerte anhand eines Sensormodells durchgeführt. Als Methoden zur Bestimmung der Sättigungsleitwerte werden ARMA-Modelle (AutoRegressive Moving Average) und METS (Multi Exponential Transient Spectroscopy) miteinander verglichen¹. Für einen Modellsensor mit 2 Zeitkonstanten liefert METS das genaueste Ergebnis. Mit der hier verwendeten Methode der schnellen Hochrechnung kann die Kalibrationszeit um einen Faktor 4 verkürzt werden.

In [Bel 95] wurde die Charakterisierung der Reproduzierbarkeit der Konzentrationsanzeige eines Zielgases bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Störgases untersucht. Schwerpunkt

¹ARMA-Modelle dienen zur Zeitreihenanalyse; METS ist eine „Spektroskopiemethode“ für multiexponentielle Anstiege. Die Zeitkonstanten können aus Lage und Höhe der Peaks im „Spektrum“ bestimmt werden. Eine ausführlichere Beschreibung der Methode findet sich z.B. in [Sam 94].

war dabei weniger die Definition eines zeitoptimierten Kalibrationsverfahrens sondern die Visualisierung der Streubreiten von Sensorsignalen bei wiederholten Messungen.

Zur Untersuchung der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Empfindlichkeit wurden Messungen zur Detektion von Gemischen aus 2-Butanon und Benzol mit kommerziellen SnO₂-Dickschichtsensoren durchgeführt. Zu jeder Messung wurden Konzentrations-Empfindlichkeits-Kennlinien für die Sensoren aufgenommen. Die Anpassung der Kennlinien an die gemessenen Sensorwerte geschah mit Hilfe der Freundlich-Isothermen. Als Maß für die Reproduzierbarkeit der Empfindlichkeit bei einem bekannten Gasangebot diente die Standardabweichung der Meßwerte vom Mittelwert.

Die Gaskonzentrationen wurden anhand der Sensorkennlinien aus den entsprechenden gemessenen Sensorwerten berechnet. Zur Charakterisierung der Reproduzierbarkeit der Konzentration, wurde die "Streubreite der Konzentration" eingeführt. Eine übersichtliche graphische Darstellung der Reproduzierbarkeit der Anzeige gemessener Konzentrationswerte gelang mit der Auftragung der gemessenen Streubreiten in Abhängigkeit der 2-Butanon- und der Benzolkonzentration.

5.4.3 neuer Ansatz zur Kombination von Sensorparametern mit neuronalen Netzen

5.4.3.1 Verfahren

Trotz der Parameterstreuungen innerhalb eines Sensortyps sind die Einzelsensoren nicht vollkommen individuell, sondern weisen im statischen und dynamischen Verhalten Ähnlichkeiten auf, die auf Gemeinsamkeiten in Präparation und Wirkmechanismen der Sensoren beruhen. In einem kombinierten Ansatz aus parametrischer Sensorcharakterisierung mit dem Einsatz modellfreier Verfahren [Bla 97] wurden neuronale Netze dazu trainiert, nicht nur einen Einzelsensor, sondern einen Sensortyp zu approximieren.

Dabei wurden im Vergleich zum Vorgehen in 5.1.2 und 5.3.2 die Netze nicht nur mit den Kalibrationsdaten eines Sensors trainiert, sondern mit denen einer ganzen Sensorcharge. An zusätzlichen Netzeingängen liegen dabei die Werte einfach zu bestimmender Sensorparameter des jeweiligen Einzelsensors an. Bei den Tests wurden dem Netz ihm unbekannte Sensoren vorgelegt, deren Parameter sowohl innerhalb als auch außerhalb des trainierten Eingabebereichs lagen. Es zeigte sich, daß die Netze prinzipiell in der Lage sind, die statischen und dynamischen Eigenschaften des zugrunde liegenden Sensortyps zu lernen.

5.4.3.2 Resultate

a) Sensordynamik

Als zusätzliche Eingangsinformation erhält das Netz im Training und späteren Test dabei die Werte $\Delta g_{1, \text{norm}}$ und $\Delta g_{2, \text{norm}}$ sowie die beiden gemessenen Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 .

Danach wurde das Verfahren auf reale Sensoren angewandt. So wurden zunächst bei sechs Sensoren die Parameter auf ein Angebot von 20 ppm Benzol bestimmt. Danach wurden die Sensoren in einem 9 stündigen Gasmischprogramm mit einer Zufallssequenz von Benzolkonzentrationen beaufschlagt und deren Leitwerte gemessen. Anschließend wurde ein Netz mit den Leitwerten und Parametern von fünf Sensoren trainiert, der sechste Sensor (Sensor

4 in Abb. 4.20 und 4.21) wurde zum Test eingesetzt, weil er im trainierten Eingaberaum der normierten Amplituden lag, Der anschließende Test mit dem Sensor 4 wies geringe Abweichungen auf.

Nach vier Wochen wurde die Messung wiederholt, die Parameter der Sensoren wichen dabei deutlich von der ersten Messung ab, Abb. 4.20 und 4.21. Dabei wurde das Netz, welches mit den Daten aus der ersten Messung trainiert wurde mit denen der zweiten Messung getestet. Die Abb. 5.32 zeigt dabei in (a) den Leitwert des Sensors 4, in (b) die korrekten Benzolkonzentrationen (durchgezogene Linie) sowie die vom Netz berechneten Konzentrationen (punktierte Linie):

Das Netz weist nur geringe Abweichungen von der wirklichen Konzentration auf, im Bereich von Konzentrationswechseln sind noch kurzzeitige Überschwinger zu beobachten.

Für den praktischen Einsatz bedeutet dies, daß statt einer langwierigen und teuren Einmessung von Einzelsensoren eine kurze (< 5 min.) Messung zur parametrischen Charakterisierung genügt, um ein neuronales Netz an jeden Sensor innerhalb eines Typs anzupassen. Das Training der Netze müßte nur ein einziges Mal mit einer Stichprobe beim Sensorhersteller erfolgen, die damit verbundene Dauer fällt somit nicht ins Gewicht.

b) Multisensorik: Messungen an CO/H₂-Gemischen

Betrachtet man die zeitlichen Änderungen der Empfindlichkeiten, so ist zu erkennen, daß die ursprünglichen Empfindlichkeiten nicht durch Multiplikation mit einem festen Faktor wiederherzustellen sind. Auch die Sensoren ein und desselben Herstellungsprozesses unterscheiden sich dabei. Es wird also ein Nachkalibrierungsverfahren benötigt, welches diese Fälle berücksichtigt.

Die Anpassung eines neuronalen Netzes an die Kennlinie eines Sensors nach dem Verfahren der direkten Approximation bedeutet zeitlicher Aufwand für die Messung notwendiger Kalibrationsdaten und für das Training des Netzes. Im Beispiel der Messungen mit CO/H₂-Gemischen bedeutet dies ca. 15 Stunden Messung am Gasmischer sowie 0,5 Stunden für das Lernverfahren. Das heißt, man braucht mindestens 15,5 Stunden, um den Auswertalgorithmus anzupassen.

Auch hier wurde das Verfahren zum Training der neuronalen Netze mit den Daten einer Sensorcharge angewandt. Dazu wurden als sensortypische Parameter die Leitwertänderungen bei 20 ppm CO und 20 ppm H₂ betrachtet. (Abb. 33). Die Netze der jeweiligen Sensortypen werden mit nur 6 Sensoren trainiert. Zum Test der Anzeigegenauigkeit wurden zwei 3 V Sensoren und zwei 5 V Sensoren herausgegriffen. Es handelt sich dabei um die Sensoren 5 und 6 bei einer Heizspannung von 3 V und um die Sensoren 4 und 6 bei einer Heizspannung von 5 V. Man erkennt, daß der Sensor 6 bei 5 V Heizspannung außerhalb der Schar der 5 V Sensoren liegt.

Die Abb. 5.34 vergleicht die aus ihren Leitwerten berechneten Gaskonzentrationen mit den tatsächlich angebotenen Konzentrationen. Unter Verwendung des Sensors 6 bei 5 V Heizspannung kommt es zu deutlich größeren Abweichungen. Die Abb. 5.34 zeigt die Fehler der Rückrechnung bei allen Gasangeboten für die 4 möglichen Kombinationen der Kontrollsensoren. Durch das hier vorgestellte Verfahren zur schnellen Rekalibrierung läßt sich diese Zeit drastisch verkürzen. Man braucht dabei nur zwei neue Meßpunkte aufzunehmen, ein Nachlernvorgang der Netze ist nicht nötig.

5.5 Mustererkennung bei zeitabhängigen Gassensorsignalen zur Schwelbranderkennung

5.5.1 Aufgabenstellung

Die Grundlagen des Verfahrens zur Schwelbranderkennung mit der sog. Gassensormeldeinheit (GSME) sind bereits in 3.3.3 genannt worden. Sie beruhen auf der Änderung des Verhältnisses von CO und H₂ bei Ansteigen der Kerntemperatur des Schwelbrandes. Der Schwelbranderkennung anhand der gemessenen Konzentrationsverhältnisse liegt somit eine implizite Temperaturmessung zugrunde, die GSME bekommt dadurch den Charakter eines Pyrometers. Abb. 4.23 zeigt auf (a), (b) und (c) in der obersten Kurve (Alarm) die Antworten des Auswerteverfahrens (1 = Alarm, 0 = kein Alarm) der GSME auf verschiedene Ereignisse (kleiner Schwelbrand, Kohleförderung, andere Testbrände und Vulkanisationen). Ferner bedeuten S1-3 die Signale des H₂- NO- und CO-Sensors. Zur Funktions- und Leistungsfähigkeit des Geräts bei der Schwelbranderkennung siehe [Kel 96].

Neben der Messung von absoluten Gaskonzentrationen kann auch die Auswertung des zeitlichen Verlaufs der Sensorsignale Aussagen über einen vorliegende (Gefahr-) Zustände gestatten. Dies soll am Beispiel der Erkennung eines Braunkohle-Schwelbrandes durch die Untersuchung verschiedener Merkmale in den Sensorsignalen diskutiert werden.

Im Brandfall fällt in den Meßreihen neben einer Abnahme der Signalhöhe eine Zunahme der Signalschwankungen auf. Dem Betrachter gelingt mit einiger Übung durchaus die Identifizierung der Schwelbrände anhand dieser Schwankungsmuster. Das Anwachsen der Gaskonzentrationen während des Brandes führt in Verbindung mit den Luftwirbeln in der Anlage zu einer Zunahme der Konzentrationsschwankungen, die auf den Sensor einwirken.

Dem einzelnen Meßwert ist nicht anzusehen, ob er zu Schwelbrand-spezifischen Schwankungen gehört oder nicht. Um diese Frage zu entscheiden, müssen auch die Signale in der zeitlichen Umgebung dieses Wertes betrachtet werden. Die Zeitreihe der Sensorsignale wird dabei in eine Reihe von Merkmalsvektoren übersetzt, welche Informationen über die Ausprägung charakteristischer Fluktuationen zu einem bestimmten Zeitpunkt enthalten. Dann wird versucht, eine Klassifikation der einzelnen Vektoren zu den Ereignissen "Brand"/"kein Brand" vorzunehmen.

In den folgenden Abschnitten wird der Einsatz eines 1-Sensorsystems (basierend auf Verfahren der Mustererkennung) zur Schwelbranderkennung bei gleichzeitiger Unterdrückung von Fehlalarmen diskutiert. Dabei wird zunächst das Vorgehen bei der Merkmalsbildung sowie klassische Verfahren zur Klassifikation von Merkmalsvektoren mit neuronalen Netzen beschrieben. Es folgen dann Betrachtungen bzgl. einer anwendungsspezifischen Zielfunktion für die Optimierung einer geeigneten Signalverarbeitung und zur Quantifizierung einer Fehlalarmsicherheit. Anschließend wird der Einsatz von Evolutionsstrategien zur Optimierung eines Neuro-Klassifikators bzgl. der anwendungsspezifischen Zielfunktion beschrieben und Ergebnisse vorgestellt.

5.5.2 Verfahren

Zwei verschiedene Arten von Merkmalen werden auf ihre Eignung zur Schwelbranderkennung untersucht. Bei beiden wird ein Fenster der Breite 64 Werte (Zeitraum 32 min.) über die Meßreihen geschoben, wobei im ersten Verfahren die Verteilung der relativen Signaländerungen auf 12 vorher festgelegte Klassen bestimmt, im zweiten Verfahren werden dagegen die Signalspektren betrachtet.

Aus der Analyse der gefensterter Signale erhält man in beiden Fällen sogenannte Merkmalsvektoren. Deren Dimension ist 12 im ersten Verfahren (Häufigkeiten in den 12 Klassen), bzw. (zunächst) 32 im zweiten (Amplituden zu den 32 Wellenzahlen). Die Branderkennung soll in beiden Verfahren über eine Klassifikation der Merkmalsvektoren erreicht werden. Das Setzen einfacher Schwellwerte für die einzelnen Merkmale, deren Über- oder Unterschreitung sicher auf einen Schwelbrand hindeuten, gelingt nicht befriedigend. Entweder wird das Verfahren zu unempfindlich und zeigt kleinere Brände nicht an oder es kommt zu häufigen Falschalarmen.

Es werden nur die Signale der NO-Sensoren in den Geräten 61 und 62 betrachtet, weil in der Erprobungsphase der GSME die Betriebstemperaturen der übrigen Sensoren mehrfach geändert wurden. Lediglich die Messungen des NO-Sensors sind damit über längere Zeiträume weitgehend untereinander vergleichbar.

5.5.2.1 Merkmale: relative Signaländerungen und Signalspektren

relative Signaländerungen: ein heuristisches Verfahren zur Auswertung der Signalchwankungen ist in Abb. 5.36 schematisch dargestellt. Über die Reihe der Meßsignale wird ein Fenster der Breite 64 Meßwerte geschoben (moving window). Zu den Werten im Fenster werden die Beträge der ersten Differenzen berechnet, man erhält die absoluten Signaländerungen. Diese sind nicht mit den Schwankungen zwischen aufeinanderfolgenden Signalmaxima und -minima zu verwechseln.

Klasse	relativer Schwankungsbetrag
1	< 0,0002
2	< 0,001
3	< 0,002
4	< 0,003
5	< 0,004
6	< 0,006
7	< 0,008
8	< 0,01
9	< 0,012
10	< 0,016
11	< 0,04
12	< darüber

Teilt man die absoluten Änderungen durch den Signalwert, so erhält man die relativen Signaländerungen. Im nächsten Schritt wird jede relative Signaländerung in Abhängigkeit von ihrer Größe in eine von 12 Klassen gemäß der vorangegangenen Tabelle eingeteilt:

Die Einteilung nimmt im Bereich kleinerer Beträge eine feinere Unterteilung vor, als bei den großen. Anschließend werden die Häufigkeiten der Werte in den Klassen 1-12 berechnet. Ein Merkmalsvektor besteht in diesem Verfahren aus den 12 Häufigkeitswerten der relativen Signaländerungen in den einzelnen Klassen.

Abb. 5.37 zeigt für die Meßreihen 726 und 730 (Schwelbrände), 828 (Bandlauf) und 837 (Naßreinigung) die mittleren Verteilungen zu den 12 Klassen mit den Standardabweichungen der Häufigkeiten. Für die Schwelbrände sind nur die Werte zum Brandlevel 1,0 eingezeichnet. Im Brandfall ist eine Zunahme der Häufigkeiten in den Klassen 10-12 zu beobachten, im Nichtbrandfall sind die kleineren Klassen stärker repräsentiert.

Signalspektren: ein Verfahren zur Auswertung der Signalspektren ist in Abb. 5.38 schematisch dargestellt. Das Originalsignal in (a) wird zunächst mit einem Hochpaß gefiltert. Dies geschieht über eine Differenzbildung zwischen dem Originalsignal und einem 7-Punkt-geglätteten Signal. Die Ordnung des n-Punkt-Filters ist über Vorversuche bestimmt worden. Ziel war eine Betonung der Signalschwankungen im Brandfall und Unterdrückung der Drift bei Kohleförderung.

Über die Reihe der gefilterten Signale wird anschließend ein Fenster der Breite 64 Meßwerte geschoben (moving window) und auf die Werte im Fenster (data sample) eine schnelle Fouriertransformation (FFT) angewandt [Bes 89, 1], [Bes 89, 2]. Genutzt werden die Amplituden in den Spektren der 32 Wellenzahlen, die Phase wird nicht betrachtet.

Der Übergang vom Ursprungssignal zum gefilterten Signal ist für die Meßreihe 726 (NO-Sensor, GSME 61) auf der Abb. 5.39 von (a) nach (b) zu erkennen. Im Brandbereich, besonders beim Level 1,0, ist eine Zunahme der Schwankungen zu beobachten. Die Abb. 5.39 (c) zeigt die mittleren Fourierspektren für die Fälle "kein Brand", "Brandlevel 0,5" und "Brandlevel 1,0". Die mittleren Spektren wurden durch Mittelung der Einzelspektren über Intervalle gleicher Ereignisse bestimmt.

Die Meßreihe 828 enthält mehrere Sequenzen von Bandlauf. Auf der Abb. 5.40 (a) sind diese Bereiche durch ein "Herunterrutschen" des Originalsignals (NO-Sensor, GSME 61) zu erkennen. Nach dem Anhalten der Bänder steigt es wieder langsam an. Das driftkorrigierte Signal auf Abb. 5.40 (b) sieht dagegen sehr glatt aus, hier ist die gleiche Skalierung wie bei den Schwelbränden gewählt worden. Abb. 5.40 (c) zeigt neben dem mittleren Fourierspektrum (durchgezogene Linie) auch die Standardabweichungen von diesen Werten (punktierte Linie). Sie geben einen Hinweis auf die Schärfe der Mittelwerte. Die Amplituden sind deutlich kleiner als im Schwelbrandfall.

Meßreihe 837 (NO-Sensor, GSME 61), enthält einen Bereich mit Naßreinigung der Bebohlungsanlage (Bereich 10000 bis 14000 s). Im gefilterten Signal auf Abb. 5.41 (b) sind deutliche Schwankungen zu erkennen. Auch das Spektrum in Abb. 5.41 (c) zeigt Amplituden, welche im Betrag an die des Schwelbrandes in Meßreihe 730 heranreichen. Die großen Standardabweichungen deuten auf größere Überdeckungen einzelner Spektren von 730 und 837 hin, was eine Schwelbranderkennung erschweren kann.

Abb. 5.42 zeigt einen Vergleich der vier mittleren Spektren mit den Standardabweichungen der Amplituden. Zu beachten ist, daß in (a) bis (c) die gleiche Skalierung gewählt

wurde. Für die Schwelbrände sind nur die Werte zum Brandlevel 1,0 einzeichnet. Der Brand in 726 läßt keine Zweifel an einer Detektierbarkeit aufkommen. Das Spektrum von 730 liegt jedoch bereits deutlich näher an dem der Naßreinigung von Meßreihe 837. Das Maximum bei einer Frequenz von ca. 0,4 Hz ist aber immer noch einen Faktor 2 größer, als das bei 837.

5.5.2.2 klassisches Verfahren zur Klassifikation der Merkmalsvektoren mit neuronalen Netzen

Zunächst wurden einfache Feed-Forward-Netze wurden anhand der sog. Backpropagation-Regel dazu trainiert, eine Erkennung von Schwelbränden anhand der Merkmalsvektoren vorzunehmen.

Klassifizierung relativer Signaländerungen: ein Aussortieren ungeeigneter Lernfälle für den Schwelbrandfall geschah hier durch die Bedingung, daß die Häufigkeit der Klasse 12 einen Mindestwert von 0,1 haben mußte. Es folgten insgesamt 13940 Lernmuster, hier gehörten 92 zum Ereignis "Brand" mit Level 0,5 und 332 zu "Brand" mit Level 1,0.

Die Eingangswerte der Trainingsmuster bestanden aus den 12 Häufigkeiten. Im Brandfall bei Level 1,0 sollte der Ausgang einen Wert 0,9 ausgeben, bei Level 0,5 einen von 0,5, sowie 0,1 im Nichtbrandfall. Für die Klassifikationsaufgabe genügten Netze mit einer verdeckten Schicht. Die Zahl der verdeckten Neuronen betrug in den Versuchen 2 bis 10.

Für ein erfolgreiches Lernen der Trainingsdaten genügte ein Netz mit nur 1 verdeckten Neuron, bei zweien wird jedoch der Testfehler nochmals um einen Faktor drei kleiner. Größere Netze bringen keinen deutlichen Nutzen, zumal sie schwerer interpretierbar sind. Darum werden die Ergebnisse des Netzes mit zwei verdeckten Neuronen vorgestellt. Die Lernrate betrug 0,9 für die ersten 500 Epochen, dann 0,5 und 0,1 für die jeweils nächsten 500 Lerndurchläufe. Der Trägheitsterm betrug immer 0,5. Die Reihenfolge beim Durchlaufen der Trainingsdaten war in jeder Epoche zufällig.

Die Arbeitsweise des trainierten Netzes besteht vereinfacht gesagt in einem Zusammenfassen der Klassen 1 und 2, sowie 5 und 6 als Merkmale für den Nichtbrandfall, sowie der Klassen 8 bis 11 als Merkmale für den Schwelbrandfall. Den Klassen 3, 4, 7 und auch 12 kommt nur geringe Bedeutung zu. Auch im Nichtbrandfall kann die Klasse 12, welche zu starken Schwankungen gehört, stark besetzt sein.

Ein Schwellwert im Netzausgang, der beim Überschreiten Alarm auslösen soll, könnte sehr niedrig gesetzt werden. Im Nichtbrandfall wird in der Testmenge der Wert 0,2 nicht überschritten.

Klassifizierung der Signalspektren: ein Aussortieren ungeeigneter Lernfälle für den Schwelbrandfall geschah durch die Bedingung, daß eine Mindestamplitude (>1000) für die Frequenz $f=0,4$ Hz vorliegen sollte. Daten zum Schwelbrand 730 der GSME 62 sind dabei ausgeschlossen worden. Es folgten insgesamt 13781 Lernmuster, hier gehörten 103 zum Ereignis "Brand" mit Level 0,5 und 192 zu "Brand" mit Level 1,0.

Die Eingangswerte der Trainingsmuster bestanden in ersten Versuch aus den Amplituden zu den 32 Wellenzahlen. Im Brandfall bei Level 1,0 sollte der Ausgang einen Wert 0,9 ausgeben, bei Level 0,5 einen von 0,5, sowie 0,1 im Nichtbrandfall. Für die Klassifikati-

onsaufgabe genügten Netze mit einer verdeckten Schicht. Die Zahl der verdeckten Neuronen betrug in den Versuchen 2 bis 10.

Dabei hat sich herausgestellt, daß eine individuelle Betrachtung aller Einzelamplituden der 32 Wellenzahlen überflüssig ist. Darum wurde im nächsten Schritt untersucht, wie sich die Dimension der Eingangsvektoren reduzieren läßt. Eine geeignete Methode war das Zusammenfassen der Wellenzahlen 0-2, 3-5, ..., 24-26, 27-32 in 10 Klassen, wobei die Werte der Amplituden in einer Klasse addiert wurden. Man erhält so 10-dim. Merkmalsvektoren, die den Ereignissen "Brand"/"kein Brand" zugeordnet sind. Eine Zusammenfassung zu einer kleineren Zahl von Klassen ist zu groß, getestet wurde der Fall für nur 6.

Für die ein erfolgreiches Lernen der Trainingsdaten genügte ein Netz mit lediglich 3 verdeckten Neuronen. Die Lernrate betrug 0,5 für die ersten 200 Epochen, dann 0,1 und 0,01 für die jeweils nächsten 100 Lerndurchläufe. Der Trägheitsterm betrug immer 0,5. Die Reihenfolge beim Durchlaufen der Trainingsdaten war bei jedem Durchlauf zufällig. Ein Beginn des Trainings mit höheren Lernraten (z.B. 0,75) ließ keine Konvergenz des Verfahrens zu.

Das trainierte Netz schaltet nahezu über dem gesamten Testbereich nur zwischen den Ausgangswerten 0,1, 0,5 und 0,9. Andere Werte wurden vereinzelt lediglich in Brandfällen und in zwei Nichtbrandbereichen beobachtet. Bei letzteren liegen sie zwischen 0,1 und 0,5.

Ein Alarm soll dann gegeben werden, wenn der Netzausgang einen festen Schwellwert überschreitet. Dieser wurde zu 0,7 als Mittelwert zwischen den Sollwerten für die zwei Brandlevel festgelegt. Dabei würde ein Brand im Stadium Level 0,5 zwar noch nicht angezeigt werden, andererseits wurde er quasi als Zwischenzustand zwischen "Brand" und "kein Brand" eingeführt. Wegen seiner deutlichen "Nähe" zu Nichtbrandereignissen ist es sinnvoll, hier noch keinen Alarm zu geben.

5.5.2.3 anwendungsspezifische Zielfunktion, Evolutionsstrategien zur Klassifikatoroptimierung

Die im vorigen Kapitel vorgestellten Verfahren wenden die sog. Backpropagation-Lernregel zur Minimierung eines quadratischen Klassifikationsfehlers an. Ziel der Entwicklung oder Optimierung der Branderkennungsalgorithmen ist jedoch eine frühzeitige und sichere Erkennung der Brände, wobei Falschalarme nicht oder nur so selten wie möglich auftreten dürfen, da andernfalls die Brandmeldeanlage kein Vertrauen mehr genießt und ignoriert wird. Die Falschalarmwahrscheinlichkeit wird nie exakt Null sein können, da mit einer geringen Wahrscheinlichkeit auch unter "Nicht-Brand"-Bedingungen brandtypische Signale auftreten können. Zur Bewertung der Unterscheidungsfähigkeit eines Brandmelders bzw. der eingesetzten Algorithmen zwischen "Brand"- und "Nicht-Brand"-Situationen wird die Detektivität betrachtet [Kel 96].

Im Falle einer zeitunabhängigen Betrachtungsweise ist die Detektivität um so besser, je niedriger der Anteil nicht erkannter Brände (I_{NE}) und je niedriger die Falschalarmanzahl (I_{FA}) ist. Dabei spielt die Dauer der Brand-Ereignisse, der Nicht-Brand-Ereignisse und der Alarme keine Rolle. Dies wird beispielsweise durch den Ansatz

$$D = \left(1 - \frac{I_{NE}}{I_{BE}} \right) \cdot e^{-\frac{I_{FA}}{I_R}} \quad (5.14)$$

erfüllt. Dabei ist I_R eine Vergleichsanzahl an Falschalarmen, die im Beobachtungszeitraum akzeptiert werden. Der Wertebereich für D reicht von 0 bis 1. Werden keine Brände erkannt oder ist die Fehlalarmhäufigkeit sehr hoch, so geht D gegen 0. Werden alle Brände erkannt und gibt es keine Fehlalarme, so ist $D = 1$.

In einer zeitabhängigen Betrachtungsweise ist die Detektivität um so besser, je früher die richtig erkannten Brände angezeigt werden und je niedriger die Falschalarmrate ist. Dabei spielt die Dauer der Falschalarme keine Rolle, sondern nur deren Anzahl. Je nach Definition der Detektivität weisen verschiedene Auswerteverfahren unterschiedliche Leistungsfähigkeiten auf. So werden Schwellenwertkriterien, die erst im fortgeschrittenen Stadium eines Brandes Alarm geben, in der zeitabhängigen Betrachtungsweise ungünstiger abschneiden, als Auswerteverfahren, die bereits während der Entstehungsphase eines Brandes aufgrund von charakteristischen Trends Alarm auslösen [Kel 96].

In der Praxis interessiert nicht nur die Reduzierung der Zahl der Fehlalarme in einer konkreten Messung, sondern eine aus der Signalstatistik im Nicht-Brandfall resultierende Falschalarmrate. Diese korrespondiert mit der Wahrscheinlichkeit das auch im Normalzustand ein Signal oberhalb eines Schwellwertes für eine Alarmgabe auftreten kann.

Hierzu ist eine Modellierung der Signalstatistik im Nicht-Brandfall notwendig, anhand derer man eine Abschätzung des Anteils der Signale oberhalb eines Alarmschwellwertes vornehmen kann. Die Optimierung eines Branderkennungsverfahrens nach einer niedrigen Falschalarmrate zielt nun auf einen günstigeren Verlauf der Signalstatistik - der triviale Ansatz zur Verschiebung eines Schwellwertes sei nicht betrachtet.

5.5.3 Ergebnisse

Zunächst sollen die Ergebnisse nach dem klassischen Vorgehen durch Training der neuronalen Netze nach der Backpropagation-Lernregel ausführlich vorgestellt werden. Diese nimmt eine Minimierung des quadratischen Klassifikationsfehlers vor. Anschließend werden die Ergebnisse durch Implementierung einer Fehlalarmsicherheit in die Zielfunktion und Optimierung mit Evolutionsstrategien beschrieben und diskutiert.

5.5.3.1 Training mit der Backpropagation-Lernregel

Die Abb. 5.43 zeigt auf (a) die Signale des NO-Sensors in der GSME 61 zum Schwelbrand in Meßreihe 726 (Brandbeginn: 3200 s). Dieser gehörte zur Trainingsmenge des Netzes. In (b) ist der Ausgang des neuronalen Netzes zur Klassifizierung der Verteilung der relativen Signaländerungen nach dem Training zu sehen, (c) zeigt gleiches für das Netz zur Klassifizierung der Signalspektren. Die ca. 2000 s betragende zeitliche Verschiebung des Ausgangssignals erklärt sich durch die Fensterung der Sensorsignale in beiden Auswertungen. Der Alarmlevel wurde im ersten Verfahren auf 0,5 gesetzt, beim zweiten auf 0,7. Danach wird der Brand bei dem ersten zur Zeit 6700 s erkannt, beim zweiten bei 5700 s (58 min. bzw. 42 min. nach Brandbeginn).

Die Abb. 5.38 zeigt auf (a) die Signale des NO-Sensors in der GSME 61 zum Schwelbrand in Meßreihe 826 (Brandbeginn: 8100 s). Dieser gehörte ebenfalls nicht zur Trainingsmenge

des Netzes. Er wird vom ersten Verfahren bei ca. 13800 s erkannt, beim zweiten bei 13400 s (1,6 h bzw. 1,5 h nach Brandbeginn).

Bei den genannten Schwellwerten werden im Verfahren zur Klassifizierung der Verteilung der relativen Signaländerungen keine Fehlalarme gegeben, bei dem zur Klassifizierung der Signalspektren nur in zwei Fällen, wobei diese jedoch aus Meßartefakten (Schwankungen in der Heizspannung der Sensoren) resultierten.

Beide Auswerteverfahren erkennen bei den Signalen des NO-Sensors der GSME 61 bis auf eine Ausnahme in Meßreihe 827 alle Schwelbrände an. Dieser war jedoch noch sehr klein, zudem lagen Strömungsbedingungen vor, die kein Ausbilden von Rauchfahnen zuließen. Dabei gibt das Verfahren zur Auswertung der Spektren meist früher Alarm. Zudem erkennt es auch den Testbrand mit den Holzspänen. Die nicht aufgeführten Brände sind von beiden Verfahren nicht erkannt worden.

5.5.3.2 Optimierung nach anwendungsspezifischer Zielfunktion mit Evolutionstrategien

Zunächst wurden die wünschenswerten Anforderungen "Detektions- bei gleichzeitiger Falschalmsicherheit" in eine anwendungsspezifische Zielfunktion übersetzt, nach der die Optimierung eines Neuro-Klassifikators vorgenommen werden soll.

Detektionssicherheit: bei jedem Brand soll mindestens einmal eine Alarmgabe erfolgen. Es soll bei kontinuierlichen Verfahren keine Rolle spielen, ob sie bereits in einer sehr frühen Brandphase oder über einen längeren Zeitraum eine Alarmschwelle überschritten sehen. Eine einmalige Alarmgabe während des Brandereignisses genügt und müßte dann quittiert werden.

Falschalmsicherheit: im Nichtbrandfall müssen die Klassifikatorausgaben hinreichend weit unterhalb einer Alarmschwelle liegen. Aus der Signalverteilung der Ausgaben im Nichtbrandfall soll ein Anteil oberhalb einer Alarmschwelle abgeschätzt und als Falschalmsicherheit quantifiziert werden. Dazu ist eine Modellierung der Signalstatistik im Nichtbrandfall notwendig.

Zu dem vorher beschriebenen Verfahren zur Klassifizierung der Signalspektren wurde im vorliegenden Fall eine Testfunktion der Form

$$y = a \cdot e^{-b \cdot x} . \quad (5.15)$$

mit a und b als freien Parametern an die Signalstatistik im Nicht-Brandfall angepaßt und ab einem Wert von 0.0 integriert. Die Größe des Integrals ist ein Maß für die Falschalarmrate und fließt als gewichteter Strafterm in die Bewertung der Verfahren ein.

Um einen Neuro-Klassifikator auf diese zusammengesetzte Zielfunktion anzupassen, wurde auf Evolutionsstrategien als Optimierungsverfahren übergegangen.

Dabei erzeugten 4 Paare (8 Eltern) jeweils 5 Kinder. Aus dieser Population werden gemäß der Zielfunktion 8 Individuen mit der größten Fitness aussortiert, um in der nächsten Generation als Eltern zur Verfügung zu stehen. Das Verfahren lief über 100 Generationen.

Der Verlauf der Fitness des besten Individuums in Abb. 5.45 zeigt eine Konvergenz nach ca. 40 Generationen mit nur noch leichten Verbesserungen bis zur hundertsten Generation.

Die Ergebnisse bzgl. der Detektionssicherheit sind exemplarisch auf den Abb. 5.46 und 5.47 zu sehen. man erkennt, daß im Brandverlauf der Klassifikatorausgang nur verzeichsweise selten eine Alarmschwelle überschreiten würde. Wie in der Zielfunktion vorgegeben wurde, gügt aber eine einmalige Alarmgabe bereits. Insgesamt wurden alle künstlichen Schwelbrände bis auf einen (Nr. 827) erkannt.

Darüber hinaus ist nun aber die Fehlalarmrate im Nicht-Brandfall deutlich reduziert worden. Abb. 5.48 zeigt in halblogarithmischer Darstellung die Signalfrequenz im Nicht-Brandfall bei der Klassifikatoroptimierung nach dem quadratischen Fehler (Backpropagation-Regel). Die Modellierung nach der Testfunktion 5.15 paßt hier sehr gut mit den experimentellen Daten zusammen. Eine Falschalarmwahrscheinlichkeit läßt sich hierbei durch die Berechnung des Integrals über einen Alarmschwellwert berechnen.

Bei der Optimierung nach der anwendungsspezifischen Funktion traten im Nicht-Brandfall dagegen keine Ausgaben ungleich Null auf. Hieraus läßt sich schließen, daß beim Einsatz dieses Verfahrens im Rahmen der vorgegebenen Bedingungen eine um mehrere Größenordnungen geringere Falschalarmrate aufweist.

In weiteren Untersuchungen ist jedoch zu klären, wie sich die Stabilität der Sensorelemente selber auf die Signalstatistik auswirkt. Darüberhinaus bleibt zu untersuchen, wie sich diese Stabilität physikalisch modellieren und sogar in eine erweiterte Zielfunktion integrieren läßt.

Die vorgestellten Verfahren zur Auswertung der Signale anhand ihrer Statistik in den Signaländerungen bzw. anhand ihrer Spektren mit neuronalen Netzen eignen sich prinzipiell zur Erkennung von Braunkohle-Schwelbränden. Wichtig für beide Auswerteverfahren ist jedoch das Ausbilden von Strömungsfahnen, welche aufgrund der emittierten Gase beim Brand zu Konzentrationsschwankungen am Sensor führen. Solche Strömungsfahnen bilden sich praktisch in allen Räumen aus. Ändern sich die Strömungsverhältnisse in der Bekohlungsanlage, so können Verschiebungen in den Signalspektren auftreten, welche zu Fehlklassifizierungen führen können. Beim Brand in der Meßreihe 827 lagen solche geänderten Verhältnisse vor, aus diesem Grund und wegen seiner geringen Größe konnte er daher nicht angezeigt werden. Untersuchungen über die Stabilität der Strömungen bzw. die Zeiträume bei deren Änderungen (Tage, Monate, Jahreszeiten, ...) liegen nicht vor. Die Meßwerte selber stammen aus einem Zeitraum von nur 2,5 Monaten, aus diesem Grund lassen sich hier noch keine Folgerungen zur Langzeitstabilität treffen.

Im Falle von Veränderungen der Strömungsverhältnisse sind jedoch Anpassungen in den Auswertungen denkbar. Unter Verwendung sonstiger Ereignisse in der Bekohlungsanlage, welche zu Fluktuationen im Sensorsignal führen (z.B. Bandlauf) können die Eigenschaften des "Übertragungsmediums Luft" regelmäßig überprüft und in einem adaptiven Algorithmus berücksichtigt werden. Damit lassen sich auch unterschiedliche Verhältnisse an verschiedenen Installationsorten berücksichtigen.

Literatur

- [AIM 93] AIM User's Manual, PC-Version 1.1, AbTech Corporation, 508 Dale Avenue, Charlottesville, VA 22903
- [Ava 94] J. N. Avaritsiotis, P. D. Skaidas and D. S. Vlachos, Modelling and simulation of abnormal behavior of thick-film tin oxide gas sensors in CO, *Sensors and Actuators B*, 21 (1994) 109-121
- [Azi 83] S. A. Azizi, *Entwurf und Realisierung digitaler Filter*, 2. verbesserte Auflage, München, Wien 1983, Oldenburg-Verlag
- [Bel 95] S. Beling, Untersuchung im Rahmen einer Diplomarbeit, Inst. f. Angewandte Physik d. Uni Gießen, 1995
- [Bes 88] R. Best, Digitale Meßwertverarbeitung, *Technisches Messen*, 55 (1988) -> Vorlesungsbeginn
- [Bes 89, 1] R. Best, Digitale Meßwertverarbeitung, *Technisches Messen*, 56 (1989), 176-183
- [Bes 89, 2] R. Best, Digitale Meßwertverarbeitung, *Technisches Messen*, 56 (1989), 274-277
- [Bil 92] Billings, Jamaluddin, Chen, Properties of neural networks with applications to modelling non-linear dynamical systems, *Int. J. Control*, 55, No. 1 (1992), 193-224
- [Bla 95] G. Bläser, *Studien zur schnellen und selektiven Erkennung toxischer Gasgemische in Luft mit Multisensoren*, Diplomarbeit, Institut f. Angewandte Physik d. Uni Gießen, 1995
- [Bla 97] G. Bläser, T. Rühl und D. Kohl, *Plug and play technology for gas sensor systems with neural network signal evaluation*, Beitrag Eufit 97 Aachen 1997
- [Bla 97 b] G. Bläser, A. Freiling, J. Kelleter, A. Schwarz, D. Kohl, *Anwendungsspezifische Anforderungsprofile für Gassensoren*, in "Sicherstellung der Schutzfunktion von Gassensoren", Hrsg. A. Freiling, R. Fromm, D. Kohl, C. Spahn, Beuth Verlag, Berlin, Wien, Zürich, 1997
- [Bla 98] G. Bläser, S. Beling, J. Bock, L. Heinert, M. Traxler, D. Kohl, *Signal conditioning for semiconductor gas sensors being used as detectors in gas-chromatographs and similar applications*, *Sensors and Actuators B* 52 (1998) 15-22
- [Bla 99] G. Bläser, T. Rühl, C. Diehl, M. Ulrich, D. Kohl, *Nanostructured semiconductor gas sensors to overcome sensitivity limitations due to percolation effects*, *Physica A* 266 (1999), 218-223
- [Bra 53] W. Brattain and J. Bardeen, *Bell System Technical J.* 32, 1 (1953)

- [Brau 91] M. Braun, Differentialgleichungen und ihre Anwendungen, 2. Auflage, Springer Verlag Berlin, 1991
- [Bro 89] I.N. Bronstein und K. A. Semendjajew, Taschenbuch der Mathematik, 24. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 1989
- [Deg 90] Th. Degener, Lokale Untersuchungen des resistiven Übergangs supraleitender Proben mit "hoher" Übergangstemperatur, Diplomarbeit, Inst. f. Angewandte Physik d. Uni Gießen, 1990
- [Die 93] C. Diehl, Optimierung von Halbleiter-Gassensoren für den Nachweis von CO und NO in Verbrennungsabgasen, Diplomarbeit, Inst. f. Angewandte Physik d. Uni Gießen, 1993
- [End 94] H.-E. Endres, W. Göttler, H. D. Jander, S. Drost, G. Sberveglieri, G. Faglia and C. Perego, A Systematic Investigation on The Use of Time Dependent Sensor Signals in Signal Processing Techniques, Contribution to IMCS V, Rome 1994
- [End 95] H.-E. Endres, W. Göttler, H. D. Jander, S. M. Drost, H. Sandmaier, G. Sberveglieri G. Faglia, C. Perego, *Improvement in Signal Evaluation Methods for Semiconductor Gas Sensors*, Sensors and Actuators B 26-27 (1995) 267-270
- [Fab 90] deutsches Patent Nr. DE 39 01 789
- [Fig 91] Figaro Produkt- und Preisinformation, Vertrieb: UNITRONIC GmbH Münsterstr. 338 Düsseldorf
- [Fle 92] M. Fleischer, Präparation und Charakterisierung von Ga₂O₃-Dünnschichten, Untersuchungen der gassensitiven elektrischen Eigenschaften, Dissertation, Physik-Departement E-23 der TU München, 1992
- [Föll 90] O. Föllinger, Laplace- und Fourier-Transformation, 5. Auflage, Hüthig Verlag Heidelberg, 1990
- [Gar 90] J. W. Gardner, E. L. Hines, M. Wilkinson, *Application of artificial neural networks to an electronic olfactory system*, Meas. Sci. Technol., 1 (1990), 446-451
- [Gar 93] J.W. Gardner et al, *A modified multilayer perceptron model for gas mixture analysis*, Sensors and Actuators B, 15-16 (1993), 344-348
- [Gas 87] R. P. H. Gasser, *An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metals*, Oxford University Press, New York, 1985, ISBN 0-19-855-271-8
- [Gra 88] J. Grate, A. Snow, D. Ballantine, H. Wohltjen, M. Abraham, R. McGill, P. Sasson, *Determination of partition coefficients from surface acoustic wave vapor sensor responses and correlation with gas-liquid chromatographic partition coefficients*, Anal. Chem., 60 (1988) S. 869-875
- [Gre 88] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemie der Elemente, VCH Verlag, Weinheim 1988
- [Hei 79] G. Heiland, M. Schulz und E. Bohn, Messung von Fremdgasen in der Luft mit Halbleitersensoren, in "Technisches Messen", Heft 11, 1979, 405-414

- [Hei 88] G. Heiland und D. Kohl, Physical and Chemical Aspects of Oxidic Semiconductor Gas Sensors, in T. Seiyama (ed.), Chemical Sensor Technology Vol. I, Kodansha Ltd., Tokyo, Japan in cooperation with Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherlands, 1988, 15-38
- [Hen 94] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Stuttgart, 1994
- [Her 91] J. Hertz, A. Krogh and R. G. Palmer, Introduction to the Theory of Neural Computation, Addison-Wesley, Redwood City, 1991
- [Huh-88] J. E. Huheey, Anorganische Chemie, Walter de Gruyter Berlin, New York 1988
- [Hur 85] N. W. Hurst, T. A. Jones, *A review of products evolved from heated coal, wood and PVC*, *Fire and Materials*, Vol. 9, No. 1, 1985, 1-8
- [Keh 94] K. Kehr, Poröse Substanzen: Struktur und Transport, in: Komplexe Systeme zwischen Atom und Festkörper, Vorlesungsmanuskript zum 25. IFF-Ferienkurs des Forschungszentrums Jülich GmbH, 1994, 36.1-37
- [Kel 95] J. Kelleter, persönliche Mitteilung
- [Kel 96] J. Kelleter, *Künstliche Nase für gasförmige Emissionen aus unvollständigen Verbrennungen, Aufbau und Erprobung eines Multi-Gassensor-Systems*, Dissertation, Institut für Angewandte Physik der Universität Gießen, 1996
- [Koh 79] D. Kohl, W. Mokwa und G. Heiland, Zur katalytischen Zersetzung von Ethanol an ZnO, DPG Frühjahrstagung 1979, Münster, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 1 (1979), 306
- [Koh 89] D. Kohl, Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices, *Sensors and Actuators*, 18 (1989), 71-116
- [Koh 93, b] D. Kohl, J. Kelleter und H. Petig, Gas-Sensortechnik zur Erkennung von Schwelbränden, in D. Lay (Hrsg.), Brandmeldeanlagen, Tagungsband des Verbands der Sachverständigen vom 15.12.1993 in Köln
- [Koh 95, a] D. Kohl, J. Kelleter and H. Petig, Detection of Smouldering Fires by Gas Emission, im Tagungsband für "Automatische Brandentdeckung (AUBE)" vom 4-6.3.1995 in Duisburg
- [Koh 95, b] D. Kohl, Gefahrenmelder auf der Basis von Gas-Multi-Sensorsystemen, im Tagungsband für "Messungen von Luftschadstoffen - Anforderungen und neue Wege" vom 27/28.3.1995 in Bad Aibling
- [Koh 95, c] D. Kohl, M. Vornehm und J. Kelleter, Improved accuracy of CO measurements near the MAK level (30 ppm) in surroundings of varying humidity by an SnO₂/Pd sensor with two-point sampling of the relaxation behavior, Beitrag zur Sensors95 vom 8-11.5.1995 in Nürnberg
- [Kru 98] C. Krummel, *Charakterisierung der Oberflächenreaktionen von CH₄ und H₂ auf Ga₂O₃*, Dissertation, Angewandte Physik Uni Gießen, 1998

- [Lin 96] Erik Lins, *"Experimenteller Aufbau und Untersuchung eines Gassensorsystems zur Zustandserkennung"*, Diplomarbeit, Institut für Angewandte Physik Uni Gießen, 1996
- [Mad 89] M. J. Madou and S. R. Morrison, *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Academic Press London, 1989
- [Mor 55] S. R. Morrison, *Adv. Catal.*, VII, 259 (1955)
- [Nat 95] C. Di Natale, S. Marco, F. Davide, A. D'Amico, *Sensor-Array Calibration Time Reduction by Dynamic Modelling*, *Sensors and Actuators B* 24-25 (1995) 578-583
- [Roj 93] R. Rojas, *Theorie der neuronalen Netze, Eine systematische Einführung*, Springer Verlag Berlin, 1993
- [Sat 94] Satake et al., *Titania NO_x Sensors for Exhaust Monitoring*, *Sensors and Actuators B*, June 1994
- [Schön 94] E. Schöneburg, *Genetische Algorithmen und Evolutionsstrategien*: Addison-Wesley Bonn 1994
- [Som 92] V. Sommer, R. Rongen, P. Tobias und D. Kohl, *Detection of methane/butane mixtures in air by a set of two microcalometric sensors*, *Sensors and Actuators B*, 6 (1992), 262-265
- [Som 95] V. Sommer, P. Tobias, D. Kohl, H. Sundgren und I. Lundström, *Neural Networks and abductive networks for chemical sensor signals: a case comparison*, *Sensors and Actuators B*, 1 (1995)
- [Ste 92] J. R. Stetter, *Chemical sensor arrays: practical insights and examples*, in *"Sensor and Sensory Systems for an Electronic Nose"*, Edt. J.W. Gardner and P. N. Bartlett, NATO ASI Series E: Applied Sciences - Vol. 212, Kluwer Academic Publishers, 1992
- [Tag 71] N. Taguchi, *Gas detecting device*, U.S. Patent 3.631.436 (1971)
- [Ulr 99] Markus Ulrich: *"Leitfähigkeitsmodell gassensitiver polykristalliner Schichten unter Berücksichtigung von Perkolationseffekten"*, Diplomarbeit, Institut für Angewandte Physik Uni Gießen, 1999
- [Vog 92] M. Vogt, *Implementierung und Anwendung von Generalized Radial Basis Functions in einem Simulator neuronaler Netze*, Diplomarbeit, IPVR Uni Stuttgart, 1992
- [Vor 93] M. Vornehm, *Zur Wechselwirkung oxidierender Gase mit Phthalocyanin - Schichtpräparation und Charakterisierung*, Diplomarbeit, Inst. f. Angewandte Physik d. Uni Gießen, 1993
- [Wei 80] C. Weißmantel und C. Haman, *Grundlagen der Festkörperphysik*, Springer-Verlag Berlin, 1980
- [Weim 92] U. Weimar, *Oxidgassensoren und Multikomponentenanalyse*, Dissertation, Inst. f. Physikalische u. Theor. Chemie d. Uni Tübingen, 1992
- [Yam 90] Yamazoe et al, *Relationship between Gas Sensitivity and Microstructure of Porous SnO₂*, *Journal Appl. Physics*, 58 (1990), 1143-1148

-
- [Yam 91] Yamazoe et al, Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements, *Sensors and Actuators B*, 3 (1990), 147-155
- [Yea 94] B. Yea, R. Konishi, T. Osaki and K. Sugahara, The discrimination of many kinds of odor species using fuzzy reasoning and neural networks, *Sensors and Actuators A*, 45 (1994), 159-165
- [Zac 92] J. Zacheja, Präparation und Charakterisierung von Phthalocyanin- und Zinn-dioxid-Schichten zum Nachweis toxischer Gase in Luft, Dissertation, RWTH Aachen, 1992
- [Zem 88] J. Zemel, Theoretical Description of Gas-Film Interaction on SnO_x, *Thin Solid Films*, 163 (1988), 189-202