

Der redoxcyclische Sensor

Struktur, Herstellungstechnologie, mathematisches Modell und schaltungstechnisches Konzept

Dissertation
zur
Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
der Fakultät für Informatik und Elektrotechnik
der Universität Rostock

vorgelegt von
Jean Randhahn

geboren am 23.05.1977 in Stralsund

Rostock im August 2007

[urn:nbn:de:gbv:28-diss2008-0087-6](http://urn.nbn.de/urn:nbn:de:gbv:28-diss2008-0087-6)

Ich möchte mich bei Prof. Dr. Helmut Beikirch und Prof. Dr. Paul Jeroschewski für die sehr interessante Aufgabenstellung und die jederzeit gewährte Unterstützung und Betreuung bedanken. Ganz besonders danke ich auch Frau Wederka und Herrn Otto für die Herstellung vieler Leiterplatten, Herrn Josupeit für die Hilfe im Dünnschichtlabor, Frau Benkißer für das Sägen der vielen Wafer und Herrn Kapellusch und Herrn Grabow für die Unterstützung beim Aufbauen und Fehler suchen in den elektronischen Schaltungen. Weiterhin danke ich den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Institutes für Gerätesysteme und Schaltungstechnik und der Abteilung Analytische, Technische und Umweltchemie für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Besonderer Dank geht an die Freunde und Kollegen Danilo Schmück, Jörg Laubsch und Thomas Geithner für ihre kompromisslose Hilfe in allen Lebenslagen. Ich danke auch Björn Spilker für die Durchführung der elektrochemischen Messungen, dem Nahebringen elektrochemischer Sachverhalte und für seine streitbare Persönlichkeit. Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern Manfred und Renate Randhahn und meiner Schwester Nicole Meier für die Jahre währende moralische Unterstützung.

Eingereicht am 04.08.2007

1. Gutachter: Prof. Dr. Helmut Beikirch
Institut für Gerätesysteme und Schaltungstechnik, Universität Rostock
2. Gutachter: Prof. Dr. Paul Jeroschewski
Institut für Chemie, Universität Rostock
3. Gutachter: Prof. Dr. Peter Hauptmann
Institut für Mikro- und Sensorsysteme, Universität Magdeburg

Verteidigt am 05.03.2008

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Vor betrachtungen	3
2.1 Amperometrisches Messverfahren	3
2.1.1 Grundlagen	3
2.1.2 Vorteile durch Mikroelektroden	6
2.1.3 Amperometrische Sensoren mit Redoxmediatoren	7
2.2 Redoxcyclisches Messverfahren	8
2.2.1 Grundlagen	8
2.2.2 Aufbau des redoxcyclischen Sensors	10
2.2.3 Arbeitsmodi des redoxcyclischen Sensors	11
2.2.4 Signalauswertung	12
3 Anforderungen des redoxcyclischen Messverfahrens	13
3.1 Strukturelle Anforderungen	13
3.2 Schaltungstechnische Anforderungen	14
3.3 Kurzübersicht der Anforderungen	17
4 Aufbau und Herstellungstechnologien des Sensorelements	19
4.1 Gewebezelle - Aufbau aus metallisiertem Gewebe	19
4.1.1 Zellenaufbau und Redoxcyclisches Prinzip in der Gewebezelle ..	19
4.1.2 Untersuchungen an der Gewebezelle	19
4.1.3 Ergebnisse mit der Gewebezelle	21
4.2 Aufbau als strukturierte Multilayer	22
4.2.1 Redoxcyclisches Prinzip im Multilayer-Aufbau	22
4.2.2 Untersuchungen an Multilayern mit festen Isolationsschichten ..	23
4.2.3 Untersuchungen an Multilayern mit mikroporösen Isolations-	
schichten und PE-Abstandshaltern	24
4.2.4 Ergebnisse mit den Multilayeraufbauten	27
4.3 Variabler Elektrodenaufbau für Prinzipuntersuchungen	28
4.3.1 Redoxcyclisches Prinzip im variablen Elektrodenaufbau	28
4.3.2 Untersuchungen am variablen Elektrodenaufbau	28
4.3.3 Ergebnisse mit dem variablen Elektrodenaufbaus	31
4.4 Aufbau in Dünnschichttechnik / Halbleitertechnologie	33
4.4.1 Redoxcyclisches Prinzip in Halbleiterstrukturen	33
4.4.2 Halbleiterstruktur des IPHT Jena	33
4.4.3 Halbleiteraufbau 1	34

4.4.4	Halbleiteraufbau 2 mit Graben	37
4.4.5	Anodisches Flächenbonden als Verbindungstechnologie	44
4.4.6	Kleben als Verbindungstechnologie / Aufbau in Glas	47
4.4.7	Ergebnisse mit den Dünnschichtaufbauten	49
4.4.8	Halbleiteraufbau 2 in Serienherstellung - ein Ausblick	55
5	Mathematisches Modell der redoxcyclischen Messmethode	59
5.1	Grundlagen des mathematischen Modells	59
5.2	Numerisches Modell	60
5.2.1	Geometrie des Rechengebietes	60
5.2.2	Diffusionsmodell	60
5.2.3	Randbedingungen	62
5.2.4	Diskretisierung	65
5.2.5	Anfangsbedingungen	67
5.2.6	Erweiterung des Modells auf zylindrische Koordinaten	67
5.2.7	Implementierung in Matlab	68
5.3	Validierung des Modells gegen experimentelle Daten	69
5.3.1	Vergleichende Experimente	69
5.3.2	Dynamisches Verhalten des Modells	70
5.3.3	Statisches Verhalten des Modells I-d	70
5.3.4	Strom in Abhängigkeit vom Redoxmediatorverhältnis	73
5.3.5	Konzentrationsprofile	75
5.3.6	Stromverhalten in Abhängigkeit von der Analytkonzentration .	75
5.4	Resultierende Erkenntnisse für die Herstellung der Sensorzelle	77
5.4.1	Transientes Verhalten	77
5.4.2	Abhängigkeiten des Stromanstieges	77
5.4.3	Ergebnis	80
6	Konzept des redoxcyclischen Sensors	83
6.1	Einordnung des redoxcyclischen Sensors	83
6.2	Signalfluss im redoxcyclischen Sensor	83
6.3	Signalform	84
6.3.1	Konzentrationsabhängigkeit des Messtroms	84
6.3.2	Transiente Vorgänge und Grundstrom im Messmodus	84
6.3.3	Initialisierung	85
6.3.4	Amperometrischer Modus	86
6.4	Signalerfassung und -konditionierung	86
6.4.1	Strommessung mittels Ladungsmessung	87
6.4.2	Strommessung mittels logarithmischer Verstärker	87
6.4.3	Strommessung mittels programmierbarer linearer Verstärker .	88
6.4.4	Dynamikbereichserweiterung durch Stromkompensation	89
6.4.5	Logische Darstellung der Signalerfassung und -konditionierung .	90
6.5	Spannungsversorgung der Sensorzelle	92
6.5.1	Spannungsquellen	92
6.5.2	Verschaltung mit den Elektroden	93
6.5.3	Galvanische Trennung beim redoxcyclischen Messen	95
6.6	Signalbewertung und Modussteuerung	95

6.6.1	Messwertberechnung im Modus Ia - redoxcyclisches Messen	95
6.6.2	Messwertberechnung in den Modi amperometrisches Messen und Initialisierung	96
6.6.3	Erkennung und Wahl der geeigneten Betriebsmodi	97
6.7	Dateninterface	98
6.8	Modularisierung	99
6.9	Softwarekonzept	100
6.9.1	Softwarestruktur	101
6.9.2	Art und Weise der Implementierung	101
7	Schaltungstechnische Realisierung der Messelektronik	103
7.1	Messmodule	103
7.1.1	Modul A	103
7.1.2	Modul B	105
7.1.3	Kommunikation zwischen den Messmodulen	106
7.1.4	Sensorschnittstelle	106
7.2	Energieversorgung	108
7.3	Sensoreigenschaften	108
7.4	Betrieb der Messelektronik an der redoxcyclischen Sensorzelle	110
7.4.1	Experimentelles	110
7.4.2	Nulllinie	111
7.4.3	Erfolgreiche redoxcyclische Messung	111
7.4.4	Diskussion	116
8	Diskussion	119
8.1	Aufbau	119
8.2	Mathematisch theoretisches Modell	121
8.3	Konzept des redoxcyclischen Sensors	122
9	Zusammenfassung	123
10	Literaturverzeichnis	125
Anhang A	Gleichungen des Simulationsmodells	131
Anhang B	MatLab Quellcodes	135
Anhang C	Fotolithographiemasken	137
Anhang D	Verwendete Verfahren zur Herstellung der Sensoren im Labor .	147
Anhang E	Schaltpläne der Sensorelektronik	155
Anhang F	Abbildungen und Tabellen zur Software	167
Selbstständigkeitserklärung		173
Lebenslauf		175

Symbolverzeichnis

A	Fläche
b	Membrändicke
c	chemische Konzentration
d	Abstand zwischen gegenüberliegenden Elektroden
D	Diffusionskoeffizient
E	Elektrodenspannung, Elektrodenpotential
f	Frequenz
F	Faradaykonstante
g	Aktivitätskoeffizientenverhältnis
i, I	Strom
i_D	Diffusionsgrenzstrom
J	Stromdichte
l	Länge
N	Stoffflussdichte
p	Kalibrierkonstanten
R	universelle oder molare Gaskonstante
R	elektrischer Widerstand
s	Stoffmenge
U	elektrische Spannung
v	Geschwindigkeit
V	Verstärkung
x	Raumkoordinate
y	Raumkoordinate
z	Raumkoordinate
z_e	Anzahl der übergehenden Ladungen bei elektro- und redoxchemischen Reaktionen
∇	nabla Operator
Δ	Laplace Operator
δ	Diffusionsschichtdicke
γ	Aktivitätskoeffizient
φ	inneres elektrisches Potential, Galvanopotential
τ	Zeitkonstante

Indizes

A	Modul A, bezogen auf
B	Modul B, bezogen auf
bulk,b	Sensorbulk
D	Diffusion
E	Eingang(-stufe)
i	geometrischer Punkt in x- bzw. r-Richtung
j	geometrischer Punkt in z-Richtung
k	Gesamtzahl geometrischer Punkte in z-Richtung
m	Gesamtzahl geometrischer Punkte in x- bzw. r-Richtung
M	Membran
Maj	Majoritätskomponente des Redoxmediators
Min	Minoritätskomponente des Redoxmediators
new	bezogen auf den nächsten Zeitschritt
ox, red	bezogen auf den oxidierten bzw. reduzierten Zustand
r	r-Richtung (Radius)
ref	Referenz
s	Platzhalter für beliebige Spezies
S	Sample
x	x-Richtung
y	y-Richtung
z	z-Richtung

Abkürzungsverzeichnis

ADU	Analog/Digitalumsetzung, Analog/Digitalumsetzer
AE	Arbeitselektrode
AHW	Ammonium Hydroxide Water, Ammoniumwasser
ANSI	American National Standards Institute
BCB	Benzocyclobutene
CPU	Central Processing Unit
DAU	Digital/Analogumsetzung, Digital/Analogumsetzer
FFT	Fast Fourier Transform
FLASH	FLASH-EEPROM, nichtflüchtiger digitaler Speicher
FSR	Full Scale Range, gesamter Messbereich
GE	Gegenelektrode
(G)UI	(Graphisches) User Interface
HTML	Hypertext Markup Language
HTTP	Hypertext Transfer Protocol
JTAG	Joint Test Action Group, Verfahren zum Testen von Hardware
IDA	Interdigitiertes (Elektroden-)Array
IP	Internet Protocol
IPHT	Institut für Physikalische Hochtechnologie e.V.
LSB	Least Significant Digit
MIPS	Million instructions per second
MSB	Most Significant Digit
OPV	Operationsverstärker
Ox	oxidierte Redoxmediatorkomponente
PC	Personal Computer
PE	Polyethylen
PGA	programmierbarer Verstärker
ppm	parts per million
PTFE	Polytetrafluorethylen
RAM	Random Access Memory
Red	reduzierte Redoxmediatorkomponente
rpm	revolutions per minute (Umdrehungen pro Minute)
RS-232	Standard ANSI/EIA/TIA-232-F-1997 (serielle PC-Schnittstelle)
SCE	Saturated Calomel Electrode (gesättigte Calomel Elektrode)
SD	Secure Digital (Memory Card)
SE	Schutzelektrode
SECM	Scanning Electrochemical Microscopy
SPI	Serial Peripheral Interface

sps	samples per second
TCP	Transport Control Protocol
TITV	Textilforschungsinstitut Thüringen-Vogtland e.V.
UDP	User Datagram Protocol
USART	Universal Synchronous/Asynchronous serial Receiver/Transmitter
USB	Universal Serial Bus

1 Einleitung

Ein Sensor ist eine technische Einrichtung, die bestimmte physikalische oder chemische Eigenschaften oder die stoffliche Beschaffenheit seiner Umgebung qualitativ oder als Messgröße quantitativ erfassen kann. Chemische Sensoren sind solche Sensoren, welche Informationen über chemische Eigenschaften unter Ausnutzung einer chemischen Reaktion oder chemischen bzw. physikalischen Wechselwirkung mit der Umwelt liefern. Der Bedarf an elektrochemischen Sensoren ist seit vielen Jahren groß, nicht zuletzt durch die Zunahme der Ansprüche unserer Qualitätsstandards als auch dem Hinzukommen neuer Einsatzbereiche wie der Biochemie [1].

In der elektrochemischen Analytik sind kleinste Konzentrationen von in Wasser gelösten oder gasförmigen Stoffen oft das Ziel aufwendiger Messtechnik. Zu diesen Zweck eignen sich besonders für *in situ* Messungen ohne Probenvorbereitung amperometrische Mikrosensoren. Die heute so erreichbare Nachweisgrenze genügt den heutigen Anforderungen in den meisten Fällen. Der Bedarf an elektrochemischen Sensoren ist jedoch groß, nicht zuletzt durch die Zunahme der Ansprüche unserer Qualitätsstandards als auch dem Hinzukommen neuer Einsatzbereiche wie der Biochemie, Umwelttechnik und Medizintechnik. Bedingt durch die amperometrische Messmethode und die darin möglichen Elektrodenformen und -anordnungen erreichen heutige amperometrische Sensoren scheinbar ihr maximale Nachweisgrenze bereits.

Als Alternative bzw. Weiterentwicklung für Stoffe in wässriger Lösung kann die redoxcyclische Messmethode Abhilfe schaffen. Bei gleicher Auflösung können redoxcyclische Sensoren weit niedrigere Nachweisgrenzen erreichen. Gegenüber amperometrischen Mikrosensoren benötigen redoxcyclische Sensoren eine komplexere Messelektronik, da sie mehrere Versorgungsspannungen benötigen, um ein konzentrationsabhängiges Messsignal zu liefern. Weiterhin benötigen sie andere Elektrodenformen und -anordnungen. Der Arbeitsgruppe um P. Jeroschewski ist es erstmals gelungen, sowohl den Nachweis der Machbarkeit der redoxcyclischen Messmethode zu erbringen, als auch eine geeignete Sensorstruktur und deren Herstellungstechnologie aufzuzeigen und umzusetzen.

Die neuartige redoxcyclische Messmethode von Jeroschewski und Grabow ist dokumentiert durch zwei Patente [2, 3]. Sie beschreibt eine Vorgehensweise und Bedingungen an eine Sensorstruktur, welche nicht nur eine Erhöhung des messbaren Elektrodenstroms erlaubt, sondern diesen kumuliert und so ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis ermöglicht. Damit verbessert sich im Wesentlichen die Nachweisgrenze. Grundlage dieser neuen Messmethode sind das Redoxcycling und die Feedback-Diffusion, für welche ein Arbeitselektrodenabstand im Bereich von $<100\text{ }\mu\text{m}$ zwingend ist. Weiterhin sind der Redoxmediator und die Elektrodenspannungen als wesentliche Parameter erkannt worden. Der Nachweis der Tauglichkeit der Methode wurde daher an einem interdigitierten Elektrodenarray (IDA) durchgeführt. Hier betrug der Elektrodenabstand weniger als

10 µm und der Zusammenhang zwischen einer Analytkonzentration und dem Elektrodenstrom konnte experimentell nachgewiesen werden. [4] Die Methode und deren Wirkprinzip wurde erstmals im Jahr 2000 in einem Patent [2] fest gehalten. Erste Ansätze zur Herstellung einer geeigneten Sensorstruktur erfolgten in Dünnschichttechnik, schlugen jedoch fehl.

In den letzten Jahrzehnten brachte die Dünnschichttechnik gute Erfolge für die Herstellung von elektrochemischen Reaktoren und Detektoren [5–7] und hält weiterhin großes Potential für kommende Entwicklungen in der Analytik bereit [8, 9]. Dabei wurden einige Techniken zur Herstellung von Elektroden in großer räumlicher Nähe (<100 µm) entwickelt, wie zum Beispiel die bereits erwähnten IDAs [10, 11], die twin-electrode thin-layer cell [6] oder Kissinger-Typ Elektroden [12, 13]. Damit sind durchaus Strukturen für redoxcyclische Sensoren vorhanden. Jedoch konnte bisher keine identifiziert werden, welche allen Belangen der redoxcyclischen Methode nachkommt.

Aufgrund der Neuheit der Methode gibt es bisher keine redoxcyclischen Sensoren und damit keine Möglichkeiten zu umfangreichen theoretischen Untersuchungen zu den elektrochemischen Prozessen im redoxcyclischen Sensor. Die wesentlichen Prozesse der redoxcyclischen Messmethode, das Redoxcycling und die Feedback-Diffusion wurden jedoch im Rahmen anderer Anwendungen untersucht. So sind beide wesentliche Grundlagen für die SECM (Scanning Electrochemical Microscopy) und wurden als solche intensiv untersucht [14–17]. Ebenso wurde das Redoxcycling zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten bereits 1970 von Konopka und Bruce [18] herangezogen. Prinzipielle Beschreibungen der Diffusionsvorgänge in Dünnschichtzellen sind bekannt [19]. Die redoxcyclische Methode als spezieller Fall all dieser Effekte wurde bisher jedoch nicht untersucht..

Für die Signalauswertung am redoxcyclischen Sensor gibt es erste Ansätze und eine Beschreibung des zeitlichen Regimes von Spannungen an den verschiedenen Elektroden im Patent [2]. Hier wird beschrieben, in welchen Betriebszuständen des Sensors relevante Messsignale erfasst werden können und in welcher Form sie vorliegen sollten.

Ziel dieser Arbeit soll es daher sein, eine Struktur für einen redoxcyclischen Sensor und dazu ein geeignetes Herstellungsverfahren zu identifizieren und umzusetzen. Dazu wird es notwendig sein, die Anforderungen der Messmethode an den Sensor zu vervollständigen. Mit dem Aufbau einer Sensorzelle kann dann ein weiterer exemplarischer Nachweis der Wirkungsweise der redoxcyclischen Messmethode erfolgen. Weiterhin sollen die elektrochemischen Vorgänge im redoxcyclischen Sensor erfasst und in einem Modell abgebildet werden. Dies wird das Auffinden von Strukturparametern zur Optimierung der Sensorstruktur erleichtern. In diesem Zusammenhang wird ein mathematisches Modell der redoxcyclischen Messmethode im Allgemeinen entstehen, welches weitere theoretische Untersuchungen ermöglichen sollte. Des Weiteren sollen die am redoxcyclischen Sensor auftretenden Signale beschrieben und daraus ein Konzept zur Signalerfassung und -bewertung abgeleitet werden. Die Signalbewertung ist von Interesse, da die Messmethode ein bestimmtes, an das Messsignal gekoppeltes, zeitliches Regime von Spannungen an den Elektroden benötigt.

2 Vorberichtigungen

2.1 Amperometrisches Messverfahren

2.1.1 Grundlagen

Die Amperometrie ist ein elektrochemisches Analysenverfahren, das einen Sonderfall der Voltammetrie darstellt [20]. Dabei wird das Elektrodenpotential an Gegen- und Arbeitselektrode konstant gehalten und der fließende Strom gemessen.

Abbildung 2.1 zeigt dazu eine klassische Messanordnung. Der Stromfluss ist abhängig von den Elektrodenvorgängen und dem Stofftransport innerhalb des Sensors. Die Elektrodenvorgänge lassen sich im einfachsten Fall durch die Reaktionsgleichung:



beschreiben, wenn mit S_{ox} der oxidierte Zustand und mit S_{red} der reduzierte Zustand der Substanz S bezeichnet wird; z_e ist die Ladungsübergangszahl. Es handelt sich also um redoxaktive Stoffe, deren Konzentration mit Hilfe der Amperometrie bestimmt werden kann. Die Inertelektrode¹ übernimmt beim Ablauf der Reaktion die Rolle eines Elektronendonators oder -akzeptors. Derartige Elektroden bezeichnet man im Allgemeinen auch als Redoxelektrode.

Betrachtet man die elektrochemischen Gleichgewichtsbedingungen in Bezug auf die über die Inertelektrode und Lösung ausgetauschten Elektronen so erhält man für das Gleichgewichtselektrodenpotential der Redoxelektrode die Nernstsche Gleichung:

$$E = E_0 + \frac{RT}{z_e F} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} . \quad (2.2)$$

Die Aktivitäten a_{ox} und a_{red} werden in der Regel durch die Konzentrationen c_{ox} und c_{red} ersetzt, da sie durch einen Proportionalitätsfaktor verbunden sind, welcher von der Ionenstärke der Lösung und damit konzentrationsabhängig ist [17]. Mit dieser Gleichung lässt sich der Zusammenhang zwischen dem an einer Elektrode anliegendem Elektrodenpotential E und der Aktivität a und umgekehrt beschreiben.

Mit Anlegen eines vom Gleichgewichtselektrodenpotential abweichenden Potentials an die Elektrode stellt sich eine neue Konzentration an der Elektrodenoberfläche ein. Je nach Elektrodenpotential bedeutet dies, dass an den Elektrodenoberflächen die Konzentration der oxidierten Form S_{ox} steigt und die der reduzierten Form S_{red} sinkt bzw. umgekehrt. Infolgedessen verändern sich die Konzentrationsgradienten in der Lösung. Die dadurch hervorgerufenen Transportvorgänge in der Lösung bei ausreichend hoher

¹Inertelektroden sind Elektroden, die selbst an der Elektrodenreaktion nicht beteiligt sind, z.B. eine Platinelektrode.

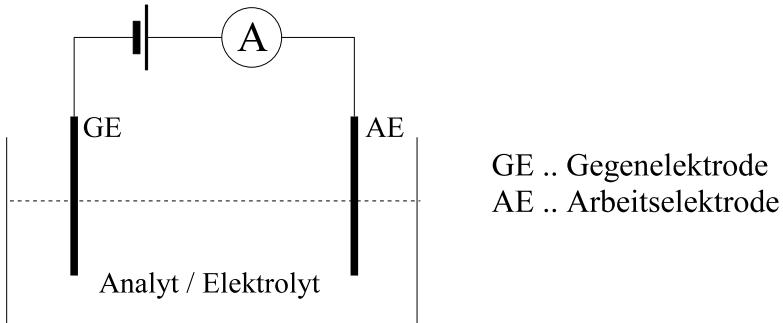


Abbildung 2.1: Klassische Messanordnung in Zwei-Elektrodentechnik für einen amperometrischen Sensor.

Elektrolytkonzentration (Leitelektrolyt) sind Diffusionsvorgänge. Mathematisch lassen sie sich mit dem ersten Fickschen Gesetz [17]:

$$N = -D\nabla c \quad (2.3)$$

und dem zweiten Fickschen Gesetz [14]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D\nabla c) \quad (2.4)$$

beschreiben. Das erste Ficksche Gesetz, welches die Stoffflussdichte N in Abhängigkeit zum Konzentrationsgradienten und Diffusionskoeffizienten D setzt, kann herangezogen werden, um den Strom an einer Elektrode zu berechnen. Dazu wird die zeitliche Konzentrationsänderung der Ladungsträger mit der Ladung und der Anzahl der geladenen Teilchen multipliziert, welche sich aus Faradaykonstante F und der Elektronenübergangszahl z_e ergeben, und die sich so ergebende Stromdichte über die Elektrodenoberfläche A integriert, um den Elektrodenstrom zu erhalten:

$$I = -z_e F D \iint \nabla c d\vec{A} \quad . \quad (2.5)$$

Es ist offensichtlich, dass mit einsetzender Stoffumwandlung an der Elektrode, bedingt durch das angelegte Potential, sich das Konzentrationsprofil in der Lösung in Elektrodennähe ändern muss.

Wird das Lösungsvolumen und die Oberfläche der Gegenelektrode hinreichend groß und die der Arbeitselektrode klein (Mikroelektrode) gestaltet, ist diese nicht polarisierbar. Dies ist dem Umstand zu schulden, dass die Stoffumwandlung an der Gegenelektrode zu gering ist, um eine nennenswerte Änderung der Konzentrationsverhältnisse an der Elektrodenoberfläche und damit des Elektrodenpotentials herbei zu führen. Wird eine Spannung an die Arbeitselektrode gegenüber der Gegenelektrode angelegt, stellt sich bei genügend großen Abstand ($> 0,5$ mm) zwischen beiden ein Konzentrationsprofil, wie in Abbildung 2.2 dargestellt, ein. [21] Gut erkennbar ist die Diffusionsschichtdicke δ , der Schicht innerhalb derer die Konzentration von der Lösungskonzentration c_∞ auf die Elektrodenoberflächenkonzentration abfällt. Nach Cottrell lässt sich die Diffusionsschichtdicke abschätzen mit [17]:

$$\delta = \sqrt{\pi D t} \quad . \quad (2.6)$$

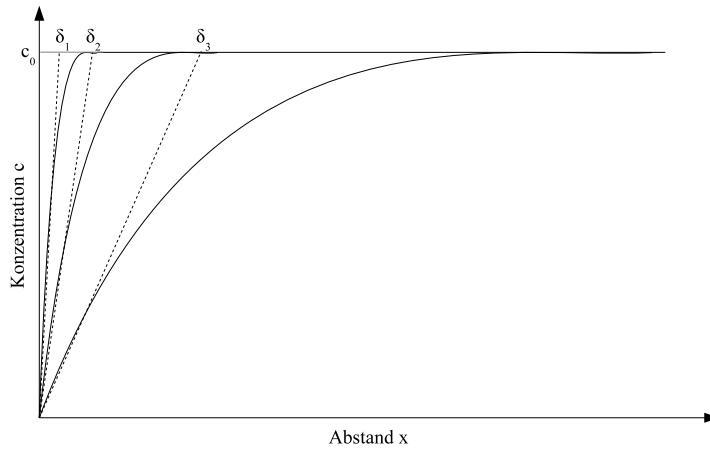


Abbildung 2.2: Konzentrationsprofil einer diffusionsbegrenzten Elektrodenreaktion für 3 Zeitpunkte in normierter Darstellung. Gestrichelt dargestellt der Konzentrationsgradient an der Elektrodoberfläche, dessen Schnittpunkt mit der c_0 Linie die Diffusionschichtdicke δ markiert.

Ohne auf die besonderen Gründe einzugehen, soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass es für jeden Stoff einen Potentialbereich gibt, innerhalb dessen der messbare Strom von nahezu null auf seinen Maximalwert steigt. Für amperometrische Sensoren wird in der Regel ein Potentialbereich gewählt, welcher in einem größtmöglichen Strom resultiert, ohne Zersetzungsprozesse anderer vorhandener Stoffe zu initiieren. Bei diesem Elektrodenpotential ist die Konzentration an der Elektrodoberfläche praktisch null. Der Strom wird dann Grenzstrom und der Potentialbereich Grenzstrombereich genannt. [20]

Der Strom berechnet sich nun vereinfacht nach [17]:

$$I = \frac{z_e F A \sqrt{D} c_\infty}{\sqrt{\pi t}} . \quad (2.7)$$

Dieser Zusammenhang wird für die Konzentrationsbestimmung mittels amperometrischer Sensoren genutzt und heißt Cottrell-Gleichung. Für amperometrische Messungen werden Bedingungen gewählt, unter denen der Faktor Zeit aus Gleichung (2.7) entfällt. Dazu gehören geeignete Elektrodenanordnungen und kleine Elektrodenoberflächen. Da die genauen Werte für die Elektrodoberfläche A und teilweise auch für den Diffusionskoeffizienten D bei praktischen Anwendungen nicht oder nur schwer oder ungenau bestimmbar sind und außerdem gewissen Änderungen unterliegen können, ist die Amperometrie immer eine Methode, die einer Kalibrierung bedarf [22].

Still schweigend wurde dabei vorausgesetzt, dass weder Migration² noch Konvektion³ zum Stofftransport beitragen. Die Migration der Substanz S aufgrund des elektrischen Feldes kann durch Zusetzen eines indifferenten⁴ Elektrolyten soweit reduziert

²Migration ist der gerichtete Stofftransport (von Ladungsträgern) aufgrund eines elektrischen Feldes.

³Konvektion ist der Stofftransport aufgrund von Bewegung. Sie kann beispielsweise durch Rühren oder Anströmen hervorgerufen werden.

⁴Indifferente Elektrolyten stellen Ladungsträger bereit, reagieren jedoch nicht bzw. nur in sehr geringem Umfang an Elektroden in bestimmten Potentialbereichen.

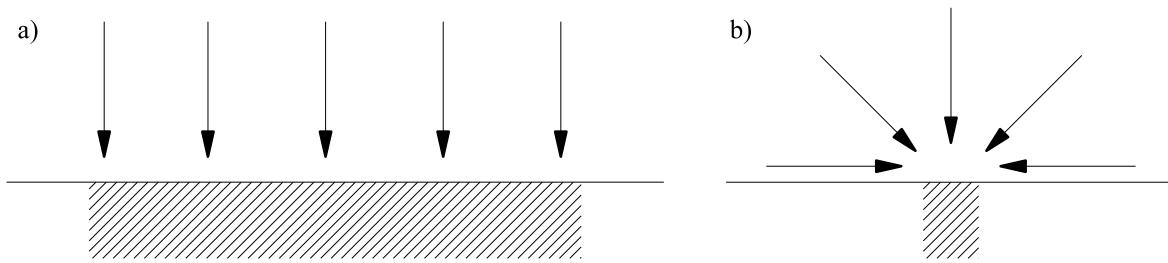


Abbildung 2.3: a) lineare Diffusion unter Vernachlässigung der Randgebiete, b) sphärische Diffusion

werden, dass sie vernachlässigbar wird. Konvektion wird durch Rühren und Dichteschwankungen in der Lösung hervorgerufen. Wird beides unterdrückt, unter anderem durch gleichmäßiges Temperieren der Lösung, kann auch der Anteil der Konvektion an den Transportvorgängen vernachlässigt werden. Da nun die Diffusion den Stofftransport dominiert, spricht man von einem diffusionsbegrenzten Prozess. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit die Konvektion gezielt einzusetzen, um die Diffusionsschichtdicke konstant, also zeitunabhängig, zu halten z.B. durch Rühren oder definiertes Anströmen [17].

Dadurch entfällt unter anderem die Zeitabhängigkeit aus Gleichung (2.7). Weiterhin wurde vorausgesetzt, dass die Elektrodenreaktionen viel schneller als die Transportvorgänge ablaufen, so dass die Nernstsche Gleichung, welche nur für Gleichgewichtsbedingungen gilt, verwendet werden kann. [21]

2.1.2 Vorteile durch Mikroelektroden

Da der Strom diffusionsbegrenzt ist, hat die Größe der Arbeitselektrode großen Einfluss auf das Strom-Zeit-Verhalten des Messsignals. Bei Makroelektroden mit Durchmesser etwa größer 1 mm überwiegt auch über sehr lange Zeiträume die lineare Diffusion, wogegen bei Elektroden mit Durchmessern kleiner 20 μm die sphärische Diffusion schnell einsetzt (Abbildung 2.3). Dies ist dadurch bedingt, dass die Diffusionsschichtdicke dicker wird als die Elektrodenoberfläche breit bzw. hoch ist. Dadurch ändert sich das Aspektverhältnis zwischen Diffusionsschichtdicke und Elektrodengröße mit fortschreitender Zeit, so dass die Elektrode immer stärker zu einem Punkt reduziert wird. Je kleiner dabei die Elektrodenfläche ist, desto schneller stellt sich die sphärische Diffusion ein. Sphärische Diffusion hat eine Erhöhung der Stofftransport-Rate zur Folge und damit die schnellere Einstellung einer stationären Stoffzufuhr. Damit besteht praktisch auch keine Abhängigkeit von der Konvektion. [17, 21, 23, 24]

Ein Hauptvorteil der Mikroelektroden ist, dass der fließende Strom sehr gering ist und sich deshalb der ohmsche Spannungsabfall in der Lösung nur wenig störend bemerkbar macht. Dies erlaubt den Betrieb in schlecht leitenden Lösungen ohne wesentlichen Einfluss der Migration. Der geringe Messstrom ist gleichzeitig ein großer Nachteil, da die Messapparatur zur Auswertung der kleinen Ströme aufwendig ist. Ein weiterer großer Vorteil ist die geringe Beeinflussung des Messmediums aufgrund des geringen Stoffverbrauches und geometrischen Größen. Dies erlaubt die Untersuchung räumlicher Auflösung mittels Einzelelektroden und Elektrodenarrays. Aus der geringen Beeinflussung des Messmediums resultiert weiterhin eine weitgehende Zeitunabhängigkeit des

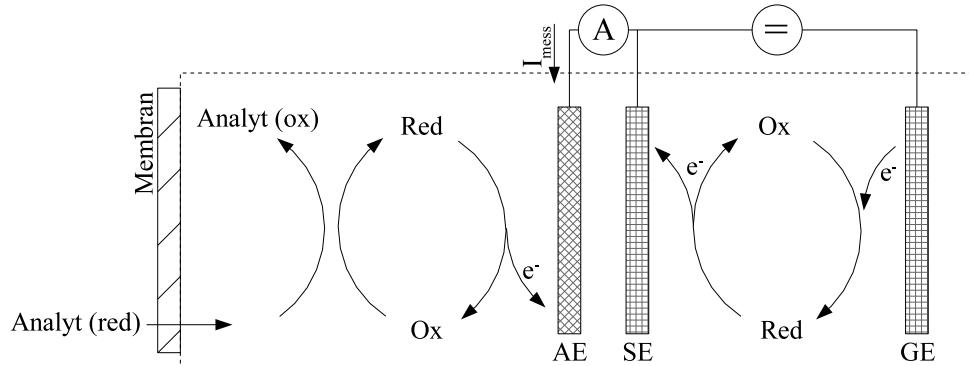


Abbildung 2.4: Amperometrischer Sensor mit Redoxmediator (Ox, Red). Der Messstrom wird von der Arbeitselektrode AE abgenommen. Die Schutzelektrode SE lässt Störkomponenten aus dem Sensorinneren abreagieren bevor sie die Arbeitselektrode erreichen.

Messstroms, da die transienten Vorgänge sehr schnell gegenüber denen an Makroelektroden sind. [21]

2.1.3 Amperometrische Sensoren mit Redoxmediatoren

Eine weitere Verbesserung des amperometrischen Messverfahrens lässt sich mittels der Nutzung von Redoxmediatoren erzielen, welche sich mittlerweile sehr bewährt haben. [25, 26] Redoxmediatoren sind reversible Stoffe, welche als Vermittler zwischen einem potentiellen Analyten und der verwendeten Elektrode agieren. Erfolgt durch den Analyten die Oxidation des Redoxmediators, muss an der Arbeitselektrode dessen Reduktion stattfinden. Auf diese Weise spiegelt sich die Konzentration des Analyten in der des Redoxmediators wider und kann so gemessen werden.

Redoxmediatoren sollten schnell mit dem Analyten als auch an der Elektrode reagieren, damit Transportvorgänge den Messstrom dominieren und die erwähnten relativ einfachen Gleichungen, wie die Nernstgleichung, Anwendung finden können.

Weiterhin sollten Redoxmediatoren in dem Potentialbereich aktiv sein, in welchem der Analyt aktiv ist. Dadurch erhöhen sie die Selektivität des Verfahrens. Teilweise ermöglichen sie die Nutzung von Elektrodenmaterialien und Potentialbereichen, welche in Verbindung mit dem Analyten normalerweise nicht realisierbar sind. [17]

Redoxmediatoren tragen außerdem zu einer längeren Lebensdauer von Elektroden bei. Da durch sie der Analyt nicht mehr an der Elektrodenoberfläche reagiert, wird die Elektrodenoberfläche über die Zeit hinweg weniger durch Deckschichten blockiert.

In den vorherigen Abschnitten wurde erwähnt, dass Stoffe immer nur in einem für sie spezifischen Potentialbereich aktiv sind und daher das Potential der Elektroden entsprechend eingestellt werden muss. Dazu wird bei amperometrischen Sensoren die Drei-Elektrodentechnik genutzt. [20] Eine Alternative bietet jedoch die Verwendung eines Redoxmediators. Da die Konzentration des Mediators bekannt und einstellbar ist, ist ihr über die Nernstsche Gleichung ein Potential zuzuordnen. Unter entsprechenden Randbedingungen ist die Gegenelektrode nicht polarisierbar⁵ und behält somit

⁵„nicht polarisierbar“ im elektrochemischen Sinne heißt, dass die Elektrode auch bei Stromfluss ihr Potential nicht ändert.

ein annähernd konstantes Potential. Als Folge dessen besitzt die mit einer Spannung gegenüber der Gegenelektrode beaufschlagte Arbeitselektrode ebenfalls ein definiertes Potential. Der Redoxmediator vereinfacht somit den Aufbau des amperometrischen Sensors. Ein Beispiel dafür ist der H₂S Gassensor nach Haase und Trommer [22].

In Abbildung 2.4 ist neben Arbeits- und Gegenelektrode eine Schutzelektrode eingezeichnet. Diese Schutzelektrode schützt die Arbeitselektrode vor unerwünschten Komponenten aus dem Sensorinneren. Da an der Gegenelektrode immer die Gegenreaktion zur Arbeitselektrode abläuft, befindet sich im Sensorinneren ein gewisser Teil von der Komponente, dessen Reaktion an der Arbeitselektrode den Messstrom verursacht. Diffundiert diese Komponente aus dem Sensorinneren zur Arbeitselektrode, so wird sie von der Schutzelektrode abgefangen, da sie bereits an letzterer abreagieren kann. Neben dem Redoxmediator können auch alle anderen eventuell vorhandenen redoxaktiven Stoffe an der Schutzelektrode abreagieren. So verhindert die Schutzelektrode das Verfälschen des Messstroms durch Störkomponenten. Daneben bietet sie auch ein gewisses Maß an Resistenz gegenüber Schütteln des Sensors [22].

Vorteilhaft bei der Verwendung eines Redoxmediators ist die Kapselung des Sensors, da dieser dann nicht aus dem Sensor austreten kann. Dies ist generell positiv zu bewerten, da sie die Beeinflussung von Umgebung und Sensor gegeneinander verringert. In der Regel erfolgt dies mittels einer Membran. Neben der Kapselung, bringt die Membran den Vorteil einer erhöhten Selektivität des Sensors, da Membranen in der Regel nur für einige Stoffe durchlässig sind.

2.2 Redoxcyclisches Messverfahren

2.2.1 Grundlagen

Die Bestimmungsgrenze amperometrischer Mikrosensoren liegt im mikromolaren Konzentrationsbereich. Sie ist durch den Aufbau der Messzelle (sehr geringe Elektrodenoberfläche) gegeben, der neben dem Gehalt des Analyten den Umfang der elektrochemischen Reaktion bestimmt. Unterhalb des mikromolaren Konzentrationsbereichs ist der Umfang der elektrochemischen Reaktion so gering, dass sich das Messsignal nicht mehr signifikant vom Grundstrom der Messzelle unterscheidet. Unter diesen Bedingungen sind keine sinnvollen Messungen mehr möglich. [2]

Eine Möglichkeit zur wesentlichen Vergrößerung des Messsignals besteht in der Nutzung des Redoxcyclingeffekts, welcher an interdigitierten Mikroelektrodenarrays oder in Dünnschicht-/Kapillarspaltzellen mit Elektrodenabständen von wenigen Mikrometern in Gegenwart eines reversiblen Redoxpaars realisiert werden kann (Abbildung 2.5). Wegen des sehr geringen Diffusionsweges erfolgt ein rascher Stoffaustausch der oxidierten und reduzierten Form des Redoxpaars zwischen den als Anode und Kathode⁶ geschalteten Arbeitselektroden (Feedback-Diffusion). [2]

Diffundiert die oxidierte Form an die Kathode, wird sie bei Anliegen einer genügend hohen Spannung zwischen den Elektroden sofort reduziert und diffundiert zurück zur Anode, um oxidiert zu werden. Analog gilt der Vorgang für die reduzierte Form des Redoxpaars. Die Feedback-Diffusion etabliert einen kontinuierlichen Stoffkreislauf und

⁶Anode ist immer die Elektrode, welche bei ablaufender Elektrodenreaktion als Elektronenakzeptor fungiert. Analog dazu übernimmt die Kathode die Rolle des Elektronendonators.

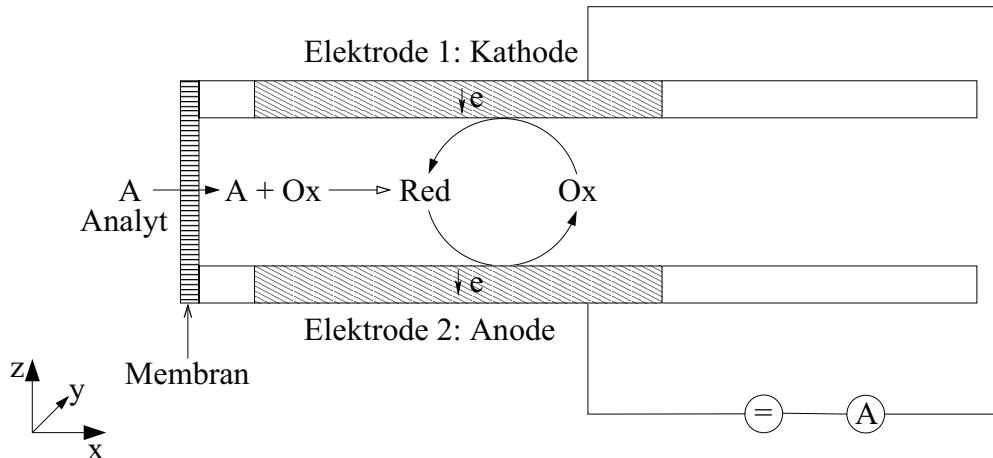


Abbildung 2.5: Funktionsprinzip des redoxcyclischen Sensors. Der eintretende Analyt A reduziert die ausschließlich vorhandene oxidierte Komponente des Redoxmediators. Mit Vorhandensein beider Komponenten ist Stromfluss möglich, welcher proportional der eintretenden Stoffmenge des Analyten ist. Bildung und Verbrauch der oxidierten und reduzierten Mediatorkomponenten bilden einen Kreislauf durch Diffusion an die jeweils gegenüberliegende Elektrode (Feedback-Diffusion).

somit Stromfluss zwischen den Elektroden. Dies hat zur Folge, dass ein konstantes Konzentrationsverhältnis von oxidiertem zu reduziertem Redoxmediator einen konstanten Strom hervorruft.

Das reversible Redoxpaar wird als Redoxmediator verwendet. Im Anfangszustand liegt nur eine Redoxmediatorkomponente an den Redoxcyclingelektroden (den Arbeits-elektroden) vor, wodurch kein Stromfluss möglich ist, da dieser beide Redoxmediator-komponenten voraussetzt. Der eintretende Analyt reduziert bzw. oxidiert die vorlie-gende Komponente des Redoxmediators und verändert so das Konzentrationsverhältnis zwischen den beiden Redoxmediatorkomponenten (Abbildung 2.5). Dabei wird der Analyt verbraucht, der Konzentrationsgradient des Analyten zwischen Lösung und Sensorinnerem bleibt somit bestehen und verursacht einen weiteren Analyteintritt.

Durch die Bildung der korrespondierenden Komponente des Redoxmediators kön-nen nun Oxidation und Reduktion des Redoxmediators an den jeweiligen Redoxcycling-elektroden ablaufen. Gleichzeitig beginnt ein Strom proportional zum Konzentrations-gradienten des Redoxmediators zwischen den Redoxcyclingelektroden zu fließen. Im Gegensatz zum amperometrischen Sensor wird der Redoxmediator jedoch nicht durch Oxidation und Reduktion an den Elektroden in seiner Gesamtkonzentration verän-dert, da beide Elektrodenreaktionen mit gleicher Geschwindigkeit ablaufen. Daher ist das Konzentrationsverhältnis des Redoxmediators lediglich vom eintretendem Analyten abhängig.

Da der Strom an den Redoxcyclingelektroden abhängig vom Konzentrationsverhältnis des Redoxmediators ist, spiegelt sich ein konstantes Anwachsen des Konzentrations-verhältnisses, zum Beispiel durch konstantes Eintreten des Analyten, in einem konstant wachsendem Strom wider. Diesen Strom kann man nun soweit wachsen lassen, bis er in messtechnisch gut beherrschbare Regionen gelangt. Auf diese Weise werden Konzen-trationen unterhalb des mikromolaren Konzentrationsbereiches messbar.

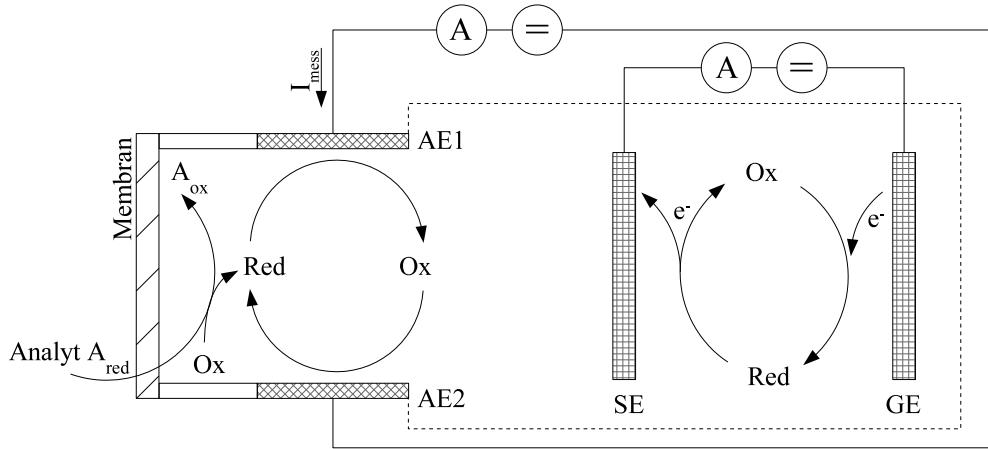


Abbildung 2.6: Beispielausführung eines redoxcyclischen Sensors mit Beschaltung für den Arbeitsmodus Ia Messen, mit der oxidierten Mediatorkomponente Ox als Majorität. Der Analyt A tritt durch die Membran in den Sensor und reagiert mit Ox zu Red, der reduzierten Form des Mediators. Das Redoxcycling läuft zwischen den Arbeitselektroden AE1 und AE2 ab. Die Schutzelektrode SE verhindert das Diffundieren von Red aus dem hinteren Sensorraum (gestrichelte Linie) zu den Arbeitselektroden. Arbeitselektroden und Schutz- und Gegenelektroden werden separat mit einer Spannung beaufschlagt.

Wie bereits erwähnt ist der Messstrom proportional dem Konzentrationsgradienten der Redoxmediatorkomponenten an den Redoxcyclingelektroden. Nach Anderson und Reilley [27] stellt sich zwischen zwei Elektroden in großer räumlicher Nähe (elektrochemische Dünnschichtzelle) ein lineares Konzentrationsprofil ein, so dass sich die Gleichung für den Konzentrationsgradienten und damit auch für den fließenden Strom stark vereinfachen. Demnach ist der Messstrom in diesem Fall dem Elektrodenabstand indirekt proportional:

$$I \sim \frac{1}{d} \quad (2.8)$$

Ein kleiner Elektrodenabstand sollte also in einem größeren Messstrom resultieren.

2.2.2 Aufbau des redoxcyclischen Sensors

Der redoxcyclische Sensor verfügt, wie in Abbildung 2.5 bereits ersichtlich, über mindestens zwei Redoxcyclingelektroden (Arbeitselektroden), welche als Kathode bzw. Anode geschaltet sind und zwischen denen der von der Analytkonzentration abhängige Messstrom fließt. Dringt Analyt kontinuierlich in den Sensor ein, so wird der Redoxmediator immer weiter durch den Analyt reduziert oder oxidiert, bis nur noch eine Komponente, die ursprüngliche Minoritätskomponente⁷, vorliegt, mit der der Analyt keine Reaktion eingeht. Dies würde den Stromfluss zuerst verringern und letztendlich unterbinden. Um dies zu verhindern, wird das Konzentrationsverhältnis des Redoxmediators wiederholt in einen definierten Anfangszustand gebracht. Dazu wird alles durch den

⁷ Als Minorität soll die Komponente des Redoxmediators bezeichnet werden, die nicht mit dem Analyten reagiert und dessen Konzentration im Anfangszustand praktisch gleich null ist.

Analyten gebildeter Mediatorkomponente elektrochemisch abgereichert, so dass nur eine Komponente vorliegt, die Majoritätskomponente⁸, mit welcher der Analyt reagiert. Um dies zu ermöglichen, bedarf es einer Gegenelektrode in großer Entfernung zu den Arbeitselektroden, an welcher die Gegenreaktion zur Abreicherung ablaufen kann. In Abbildung 2.6 ist ein möglicher Aufbau dargestellt. Der große Abstand zu den Arbeitselektroden ist notwendig, damit die Produkte der Gegenreaktion nicht sofort wieder zu den Arbeitselektroden diffundieren. Das Wiederherstellen des Anfangszustandes soll im weiteren als Initialisierung bezeichnet werden.

Um das Diffundieren von Störkomponenten an die Arbeitselektroden zu verhindern, kommt eine Schutzelektrode zum Einsatz mit der gleichen Funktionsweise wie im amperometrischen Sensor mit Redoxmediator. Als Gegenelektrode zur Schutzelektrode kann die Gegenelektrode zum Initialisieren mitbenutzt werden (siehe Abbildung 2.6).

2.2.3 Arbeitsmodi des redoxcyclischen Sensors

Mit der Notwendigkeit im Sensor wiederholt einen Anfangszustand herzustellen, ergeben sich gezwungenermaßen mehrere Zustände für den redoxcyclischen Sensor. Dass das Messen und Initialisieren nicht zeitgleich möglich ist, wird offensichtlich, wenn man bedenkt, dass der Messstrom abhängig vom Konzentrationsverhältnis der Redoxmediatorkomponenten ist. Genau diese werden jedoch bei der Initialisierung verändert. Der Arbeitsmodus redoxcyclisches Messen untergliedert sich demnach in Messen und Initialisierung.

Vergleicht man die Elektrodenanordnung des redoxcyclischen Sensors mit der des amperometrischen Sensors, so findet man im redoxcyclischen Sensor alle Elektroden wieder, die für den amperometrischen Sensor mit Redoxmediator notwendig sind (Abbildung 2.6 und 2.4). Es finden sich mindestens zwei Arbeitselektroden am Eingang des redoxcyclischen Sensors, eine Gegenelektrode und eine dazwischen angeordnete Schutzelektrode. Demnach kann bei entsprechender Konstruktion und Beschaltung der Elektroden der redoxcyclische Sensor auch als amperometrischer Sensor betrieben werden, jedoch nicht umgekehrt. Diese Betriebsart bildet den zweiten Arbeitsmodus.

Arbeitsmodus	Kurzbeschreibung
I redoxcyclischer Betrieb	Ia Redoxcyclisches Messen - Beschaltung wie Abb. 6, zwischen Arbeitselektroden läuft Redoxcycling ab
	Ib Initialisierung - Arbeitselektroden und Schutzelektrode werden kurzgeschlossen und gegenüber Gegenelektrode betrieben
II amperometrischer Betrieb	Beschaltung wie Abb. 4, Arbeitselektroden ggf. kurzgeschlossen

Tabelle 2.1: Arbeitsmodi des redoxcyclischen Sensors.

⁸Als Majorität soll die Komponente des Redoxmediators bezeichnet werden, die mit dem Analyten reagiert und im Anfangszustand praktisch die gesamte Mediatorkonzentration ausmacht.

2.2.4 Signalauswertung

Wie bereits erwähnt, liefert der redoxcyclische Sensor einen vom Verhältnis der Redoxmediatorkomponenten abhängigen Strom. Dieses Verhältnis wiederum wird durch den eintretenden Analyten verändert. Dringt kein Analyt in den Sensor ein, sollte sich ein konstanter Strom einstellen, da das Verhältnis unverändert bleibt. Hinweise darauf lassen sich in der Literatur zu verwandten Themen finden. [6, 16, 18, 19, 27]

Dringt der Analyt in den Sensor ein, so verändert er das Konzentrationsverhältnis zwischen den Mediatorkomponenten fortlaufend. Der Analyt reagiert mit der Majoritätskomponente zur Minoritätskomponente. Dadurch wird kontinuierlich die Minoritätskonzentration erhöht. Minoritätskomponente und Majoritätskomponente reagieren ihrerseits an den Arbeitselektroden. Entspricht die Elektrodenspannung im Wesentlichen der Diffusionsüberspannung, wird die Konzentration der Minoritätskomponente an der Arbeitselektrode, an welcher sie verbraucht wird, praktisch gleich null, so dass sich die Berechnung des Konzentrationsgradienten stark vereinfacht. [21] Gleichung (2.5) zur Berechnung des Stroms an den Arbeitselektroden vereinfacht sich dann in bekannter Weise zu [27]:

$$I = 2z_e FD_{\text{Min}} A \frac{c_{\text{Min}}}{d} . \quad (2.9)$$

Die Minoritätskonzentration c_{Min} bildet die einzige freie Variable in dieser Gleichung und dient außerdem als Ansatzpunkt, um eine Verbindung zum eintretenden Analyten herzustellen, da bei der Reaktion des Analyten mit der Majoritätskomponente die Minoritätskonzentration erhöht wird. Als erste Näherung kann man durchaus behaupten, dass eine konstante Analytkonzentration außerhalb des Sensors zu einem konstanten Analyteinstrom führt, was wiederum die Erhöhung der Minoritätskonzentration bedingt und somit in einem steigenden Messstrom resultiert. Das heißt, die Analytkonzentration findet sich im Stromanstieg über der Zeit. Eine genauere Betrachtung dieses Zusammenhangs erfolgt in Kapitel 5 dieser Arbeit.

3 Anforderungen des redoxcyclischen Messverfahrens

3.1 Strukturelle Anforderungen

Die strukturellen Anforderungen an den Sensor sind in der Patentschrift [2] zum „Verfahren zur Bestimmung redoxaktiver Stoffe“ [2] angegeben bzw. ergeben sich aus den in Kapitel 2 angestellten Vorüberlegungen.

Die Patentschrift gibt als Sensor eine „membranbedeckte ungeteilte elektrochemische Messzelle mit Arbeits-, Schutz- und Gegenelektroden“ vor. Weiterhin verlangt sie „mehrere in großer räumlicher Nähe zueinander befindenden . . . Arbeitselektroden“. Vor dem Hintergrund der Elektrochemie und des redoxcyclischen Sensorprinzips lassen sich daraus folgende Forderungen ableiten:

- S1 Der Sensor muss über einen ungeteilten Sensorraum verfügen, in dem alle anderen notwendigen Elemente platziert sind. Dieser Sensorraum wird mit Redoxmediator und Leitelektrolytlösung gefüllt sein, wodurch elektrolytischer Kontakt zwischen allen Bestandteilen innerhalb des Sensorraumes hergestellt ist. Weiterhin muss der Sensorraum genügend Platz für Redoxmediator und Leitelektrolytlösung bieten, damit ein genügend großes Puffervolumen für beide vorhanden ist.
- S2 Es werden mindestens zwei Arbeitselektroden benötigt, welche sich in hinreichend kleinem Abstand zueinander befinden, um das Redoxcycling zu ermöglichen. Ein hinreichend kleiner Abstand ist hier ein Abstand im Mikrometerbereich. Laut Anderson und Reilley tritt der erwünschte Redoxcyclingeffekt bereits bei 200 µm Elektrodenabstand auf [27]. In Letaw und Bardeens Experimenten zum analogen elektrolytischen Transistor [28] zeigte sich, dass Abstände unter 100 µm zu sehr stabilen Ergebnissen führten. Offensichtlich nahmen Störanfälligkeit und das Auftreten von Konvektion bei Elektrodenabständen unter 100 µm drastisch ab. Bei Untersuchungen von Brooks und Kennedy zum Redoxcycling in Fließsystemen [29] wurde mit Elektrodenabständen um 10 µm gearbeitet, welche zu höheren Stromdichten führten und somit eine höhere Empfindlichkeit ermöglichten.
- S3 Mindestens eine Gegenelektrode wird im Sensorraum benötigt. Als Gegenelektrode sollte sie durch eine verhältnismäßig große Fläche gegenüber den Arbeitselektroden gekennzeichnet sein. Dadurch wird sie schwerer zu polarisieren sein, wodurch ihre Funktion im redoxcyclischen und amperometrischen Betrieb das Elektrodenpotential konstant beizubehalten, unterstützt wird. Beim Initialisieren werden an der Gegenelektrode die Komponenten gebildet, welche an den

Arbeitselektroden abreagieren (Minoritätskomponente), wobei letztere möglichst nicht zu den Arbeitselektroden zurückgelangen sollen. Daher muss der Abstand zwischen Arbeitselektroden und Gegenelektrode hinreichend groß gewählt werden.

- S4 Mindestens eine Schutzelektrode soll die Arbeitselektroden von störenden Einflüssen aus dem Sensorraum schützen. Dazu muss sie zwischen den Arbeitselektroden und der Gegenelektrode platziert sein, da sich gerade an der Gegenelektrode, bedingt durch ihre Verwendung als Gegenelektrode für die Schutzelektrode und den Initialisierungsprozess, Minoritätskomponenten sammeln werden. Sie muss einen noch zu bestimmenden Mindestabstand zu den Arbeitselektroden einhalten oder eine sehr wirksame räumliche Anordnung besitzen, um nicht den Redoxmediator an den Arbeitselektroden zu stark zu beeinflussen.
- S5 Für den Eintritt des Analyten muss mindestens eine membranbedeckte Öffnung nach außen vorhanden sein. Die Membran soll bestenfalls nur für den Analyten permeabel sein.
- S6 Der Sensor soll die Eigenschaften eines Mikrosensors aufweisen, d.h., geringe Zehrungseffekte verursachen.
- S7 Weiterhin muss das Sensormaterial resistent gegenüber den verwendeten Stoffen in ihrer jeweiligen Form sein. Die grundlegenden Eigenschaften des Sensors dürfen durch Interaktion mit Analyten, Leitelektrolyt, Redoxmediator und einströmenden Störkomponenten nicht verändert oder beeinträchtigt werden und der Sensor soll seinerseits nicht den Analyten, den Leitelektrolyten oder den Redoxmediator verändern, so dass merkbare Messfehler auftreten.

Die amperometrische Messmethode ist der Redoxcyclischen kaum verwandt, dennoch sollte es möglich sein, eine für beide Methoden nutzbare Sensorstruktur zu finden. Vergleicht man die Prinzipschaltbilder des amperometrischen Sensors (mit Redoxmediator) und des redoxcyclischen Sensors, so erkennt man eine grundlegende Gemeinsamkeit in der Anordnung von Arbeitselektroden, Schutz- und Gegenelektroden zueinander (Abbildungen 2.4 und 2.6). Der wesentliche Unterschied zwischen beiden besteht darin, dass der redoxcyclische Sensor über mindestens zwei Arbeitselektroden (den Redoxelektroden) verfügt, während der amperometrische Sensor nur eine Arbeitselektrode benötigt. Weiterhin fordert die redoxcyclische Methode einen geringen Abstand der AE. Sowohl die Zahl der AE als auch ihre räumliche Nähe stören die amperometrische Methode unter Verwendung von Redoxmediatoren nicht, solange der Redoxmediator freien Zugang zu Analyt und Arbeitselektroden hat.

3.2 Schaltungstechnische Anforderungen

Die schaltungstechnischen Anforderungen des redoxcyclischen Messverfahrens sind um ein Vielfaches größer als die des amperometrischen Messverfahrens. Benötigt der amperometrische Sensor lediglich eine oder zwei konstant zu haltende Spannungen an einer festen Elektrodenverschaltung, so erfordert der Betrieb eines redoxcyclischen Sensors

ein bestimmtes zeitliches Regime von Spannungen und verschiedenen Elektrodenver-
schaltungen.

Prinzipiell müssen zunächst die 3 Betriebsmodi des redoxcyclischen Sensors unter-
schieden werden, Modus Ia - redoxcyclisches Messen, Modus Ib — Initialisierung und
Modus II - amperometrisches Messen.

Für den Modus Ia - redoxcyclisches Messen gilt:

- E1 Es geht aus dem Messverfahren die Forderung nach einer konstanten Spannung
über die Arbeitselektroden hervor, in der Art, dass mindestens eine Elektrode als
Kathode und eine als Anode arbeitet. Diese Spannung U_{e1} sollte bis zu ± 300 mV
erreichen können, um das Redoxcycling zu ermöglichen und muss über wenigstens
eine Messung konstant sein.
- E2 Weiterhin wird eine Spannung zwischen Gegenelektrode und Schutzelektrode ge-
fordert, um Störkomponenten von den Arbeitselektroden fern zu halten. Diese
zweite Spannung U_{e2} sollte bis zu ± 1 V betragen können.

Die beiden Spannungen werden in der Lösung des redoxcyclischen Sensors die Ein-
stellung bestimmter Elektrodenpotentiale verursachen. Da die Gegenelektrode kon-
struktiv bedingt nicht polarisierbar ist, wird sie das Redoxpotential des Redoxmedia-
tors beibehalten, welches aus der Bulkkonzentration des Redoxmediators resultiert und
mit der Nernstschen Gleichung (2.2) bestimmt werden kann. An der mit ihr über die
Spannung U_{e2} verbundene Schutzelektrode wird ein Elektrodenpotential aufgeprägt.

Die Spannung U_{e1} an den Arbeitselektroden wird ähnliche Verhältnisse herbeifüh-
ren, mit dem Unterschied dass beide Elektroden aufgrund des geringen Lösungsvolu-
mens zwischen den Arbeitselektroden leichter polarisierbar sind.

Da sich in der Sensorlösung, welche den Redoxmediator enthält, im Verlauf der
Messung verschiedene Konzentrationsverhältnisse einstellen können, bilden sich auch
lokal unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse aus. Diese Unterschiede wirken sich
auf die Elektrodenpotentiale aus, was sich in zeitlichen Veränderungen in den Elek-
trodenpotentialen widerspiegelt. Aus diesem Grunde sind alle Elektrodenspannungen
an den Arbeits-, Schutz- und Gegenelektroden zueinander durch die elektrochemischen
Verhältnisse definiert. Für die Messequtronik folgt damit, dass sie alle für die Messung
notwendigen Spannungen (U_{e1} , U_{e2}) galvanisch voneinander getrennt zur Verfügung
stellen muss, um die Funktionsweise des Sensors nicht zu beeinträchtigen bzw. zu un-
terbinden.

- E3 Im Arbeitsmodus Ia — redoxcyclisches Messen müssen die Spannungsquellen für
 U_{e1} und U_{e2} voneinander galvanisch getrennt sein.

Im Modus Ib - Initialisierung wird lediglich eine Spannung zwischen der Gegen-
elektrode und den restlichen kurzgeschlossenen Elektroden AE und SE benötigt. Die
Elektrodenpotentiale der Arbeitselektroden sind durch die Konzentrationsverhältnisse
an der jeweiligen Elektrode und die angelegte Spannung zwischen AE und GE vorge-
geben. Bedingt durch den Analyteintritt sind die Elektrodenpotentiale an den Arbeits-
elektroden ungleich der der Schutz- und Gegenelektroden.

Die bestehende Potentialdifferenz zwischen AE und SE treibt einen Kurzschluss-
strom zwischen Arbeits- und Schutzelektroden, der die Konzentrationsverhältnisse aus-
gleicht. Die Spannung zwischen GE und allen anderen Elektroden (AE und SE) führt

zur Einstellung des Konzentrationsverhältnisses an AE und SE welches dem auf diese Weise vorgegebenen Elektrodenpotential entspricht und so die Initialisierung bewirkt. Dabei fließt ein Strom zwischen AE/SE und GE. Dringt weiterhin Analyt in den Sensor ein, so wird keine vollkommene Initialisierung erreicht und der Ausgleichstrom zwischen AE und SE bleibt erhalten und ist ein Maß für den eintretenden Analyt. Spätestens jetzt wird offensichtlich, dass die Arbeitsmodi Ib - Initialisierung und II - amperometrisches Messen schaltungstechnisch identisch sind. Der Unterschied der beiden Modi ist lediglich die Größe des Ausgleichstroms, welcher im Modus Ib — Initialisierung sehr viel kleiner ist aufgrund der niedrigen Analytkonzentration.

Aus den vorangehenden Betrachtungen ergeben sich folgende schaltungstechnische Anforderungen (siehe auch Abbildung 2.4):

- E4 In den Arbeitsmodi Ib - Initialisierung und II - amperometrisches Messen werden die Arbeitselektroden im Kurzschluss betrieben und in Modus II der Strom zwischen Arbeitselektroden und Schutzelektrode gemessen.
- E5 In den Arbeitsmodi Ib - Initialisierung und II - amperometrisches Messen wird eine Spannung zwischen der Gegenelektrode und den Arbeits- und Schutzelektroden benötigt. Diese Spannung U_{e2} soll einen Bereich von ± 1 V abdecken.
- E6 Um einen quasikontinuierlichen Betrieb im Arbeitsmodus I zu erlauben, müssen die Zustände redoxcyclisches Messen und Initialisierung automatisch abwechselnd herstellbar sein. Die Schaltfrequenz f_I wird näherungsweise 0,1 bis 1 Hz betragen.

Zur Gewinnung der Messgröße Analytkonzentration ist in Modus Ia das Messen des Stroms zwischen den Arbeitselektroden bzw. in Modus II zwischen den Arbeitselektroden und der Schutzelektrode notwendig. Wie aus den vorherigen Kapiteln und der Patentschrift [2] bekannt, ist die Analytkonzentration im ersten Fall proportional der zeitlichen Ableitung des Stroms zwischen den als Anode und Kathode geschalteten Arbeitselektroden. Im Fall des Modus II ist die Analytkonzentration, wie für amperometrische Sensoren bekannt, proportional dem Strom zwischen Arbeitselektroden und Gegenelektrode [20]. Schaltungstechnisch ergeben sich somit die Forderungen:

- E7 Im Modus Ia - redoxcyclisches Messen muss mit Hilfe geeigneter Umformer der Anstieg des Stroms zwischen den Arbeitselektroden erfasst werden, um den Wert der Messgröße Analytkonzentration zu ermitteln. Die erwarteten Absolutwerte des Stroms liegen bei circa $I_I = 1 \text{ nA} - 500 \mu\text{A}$, die Anstiegswerte werden zu 10^{-3} As^{-1} geschätzt.
- E8 Im Modus II – amperometrisches Messen muss mit Hilfe geeigneter Umformer der Absolutwert des Stroms zwischen den Arbeitselektroden und der Schutzelektrode erfasst werden, um den Wert der Messgröße Analytkonzentration zu ermitteln. Die erwarteten Werte liegen bei circa $I_{II} = 1 \text{ nA} - 500 \mu\text{A}$.

Zwei weitere selbst gestellte Anforderungen für den Betrieb und die Nutzbarkeit eines redoxcyclischen Sensors als Ganzes sind:

- E9 Für die kontinuierliche Messung soll der Sensor automatisch einen geeigneten Betriebsmodus auswählen.
- E10 Die Messwerte sollen direkt von einer integrierten Schnittstelle von einem Host-PC lesbar sein.

3.3 Kurzübersicht der Anforderungen

- S1 ungeteilter Sensorraum
- S2 mindestens zwei Arbeitselektroden in kleinen Abstand $< 100 \mu\text{m}$
- S3 eine großflächige Gegenelektrode im Sensorraum
- S4 mindestens eine Schutzelektrode zwischen Arbeitselektroden und Gegenelektrode
- S5 mindestens eine membranbedeckte Öffnung nach außen
- S6 Mikrosensoreigenschaften
- S7 chemisch resistent gegenüber in Sensorlösung verwendeten Stoffen und Analyten
- E1 konstante Spannung U_{e1} über den Arbeitselektroden bis $\pm 300 \text{ mV}$
- E2 konstante Spannung U_{e2} über Schutz- und Gegenelektrode bis $\pm 1 \text{ V}$
- E3 Spannungsquellen U_{e1} und U_{e2} in einem Modus galvanisch getrennt
- E4 in einem zweiten Modus Arbeitselektroden (und Schutzelektrode) zum Kurzschluss schaltbar
- E5 konstante Spannung über kurzgeschlossene Elektroden und Gegenelektrode in dem zweiten Modus
- E6 Zustände für redoxcyclisches Messen und Initialisierung müssen automatisch in Abhängigkeit vom Messstrom geschaltet werden
- E7 Erfassen des Stroms zwischen den Arbeitselektroden im ersten Modus
- E8 Erfassen des Stroms zwischen kurzgeschlossenen Arbeitselektroden und Schutzelektrode im zweiten Modus
- E9 automatische Modiwahl in Abhängigkeit des Messstroms bei über- oder unterschreiten einer Messstromschwelle
- E10 Messwertinterface mittels Standard PC-Schnittstelle

4 Aufbau und Herstellungstechnologien des Sensorelements

4.1 Gewebezelle - Aufbau aus metallisiertem Gewebe

Seit einiger Zeit stellt das Textilforschungsinstitut Thüringen-Vogtland e.V. (TITV) Greitz metallisierte Kunststofffäden her, die sich mit anderen Fäden beliebig verweben lassen. In Kooperation mit dem TITV Greitz und speziell mit Herrn Neudeck wurden Untersuchungen zur Verwendbarkeit dieser Gewebe als redoxcyclische Sensorzelle durchgeführt. Dazu wurden Gewebemuster und Informationen zu den metallisierten Fäden durch das TITV Greitz zur Verfügung gestellt.

4.1.1 Zellenaufbau und Redoxcyclisches Prinzip in der Gewebezelle

Die für das Redoxcycling notwendigen Arbeitselektroden in großer räumlicher Nähe werden in der Gewebezelle durch mehrere (mindestens zwei) jeweils als Anode und Kathode beschalteten metallisierten Fäden gebildet. Um Kurzschlüsse zu vermeiden und definierte Abstände zu gewährleisten, werden Zwischenfäden benutzt. Eine solche mögliche Anordnung ist in Abbildung 4.1a dargestellt. Durch Spannen des Gewebes auf einen kleinen Behälter entsteht eine Zelle mit Reservoir in dem Schutz- und Gegenelektrode, z.B. in Form von Metallgittern, angeordnet werden können. Zum Abschließen der Sensorzelle wird eine Membran auf das Gewebe aufgebracht, welche permeabel für den Analyten ist.

Eine zweite Möglichkeit besteht im Aufbau aus mehreren Gewebelagen, die jeweils durch eine Zwischenlage ohne metallisierte Fäden vor Kurzschlägen geschützt sind und auf einen definierten Abstand gebracht werden. Ein Beispiel mit zwei leitenden Lagen und einer Zwischenlage ist in Abbildung 4.1b dargestellt. In dieser Variation ist es möglich metallisierte Fäden mit oder ohne Zwischenfäden zu verweben. Die Schichten werden untereinander mittels durchgeschossener Fäden verbunden.

4.1.2 Untersuchungen an der Gewebezelle

Vom TITV Greitz wurde ein einlagiges Gewebemuster mit mehreren Elektroden jeweils durch ein Zwischenfaden separiert zur Verfügung gestellt. Nach Angaben des TITV

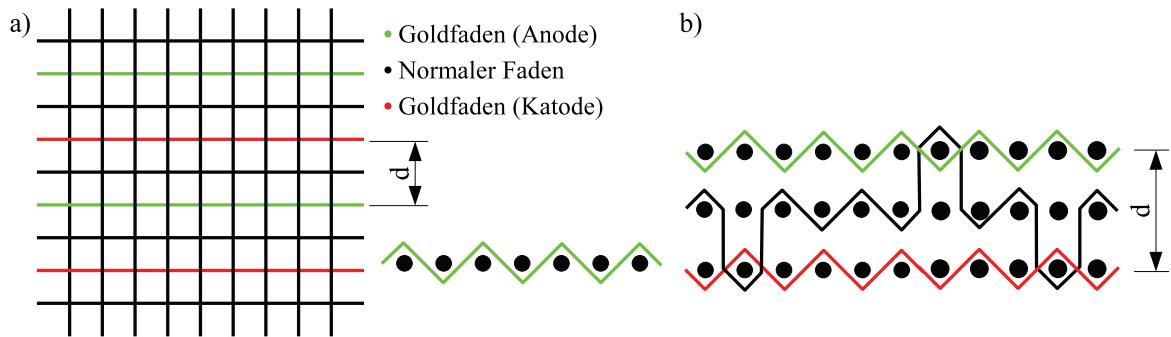


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der gewebten Elektroden a) in einer Gewebefläche (Draufsicht und Querschnitt) und b) als vielschichtiges Gewebe (Querschnitt).

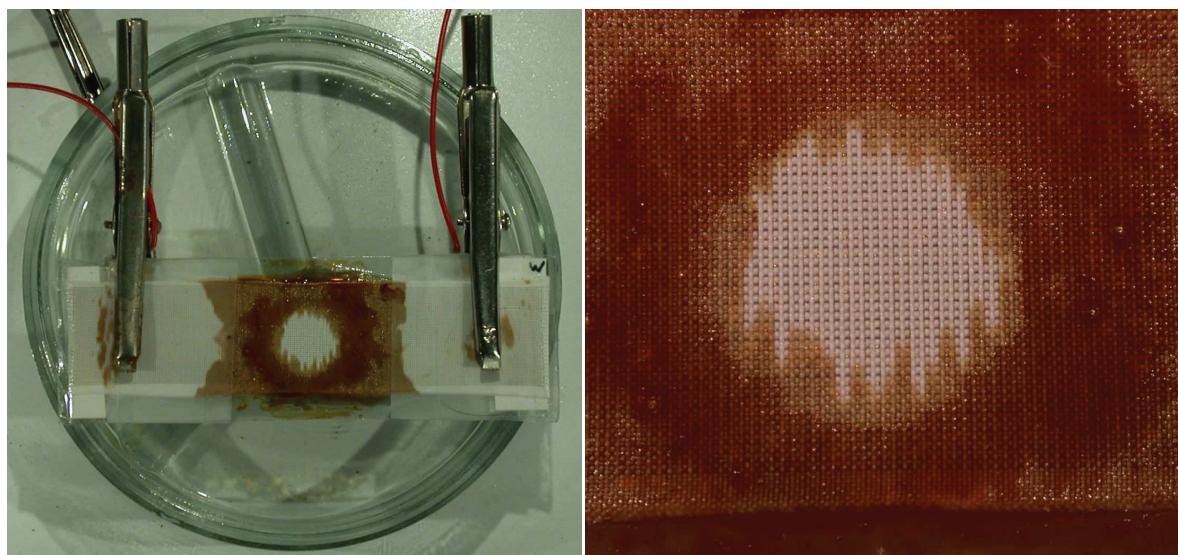


Abbildung 4.2: a) Laboraufbau mit der einschichtigen Gewebezelle, b) vergrößerte Darstellung des kreisförmigen abgeklebten Bereiches.

Greitz beträgt der Durchmesser der metallisierten Fäden durchschnittlich $25 \mu\text{m}$, welche im Abstand von jeweils $d = 300 \mu\text{m}$ angeordnet sind. Dieser Abstand kommt durch die Dicke der Hilfsfäden und durch die quer zu den metallisierten Fäden stehenden Gewebefäden zustande. Eine Verringerung auf $<100 \mu\text{m}$ ist möglich, jedoch nicht auf den angestrebten Bereich von $d = 10 \mu\text{m}$.

Das Basismaterial ist Polyamid. Die metallisierten Fäden wurden mit Silber belegt und anschließend Gold elektrochemisch abgeschieden, um die Dicke der leitenden Schicht auf $1 \mu\text{m}$ zu vergrößern. Um festzustellen, ob in der Gewebezelle Redoxcycling auftritt, wurde ein kreisförmiger aktiver Messbereich abgeklebt, um die aktiven Elektrodenflächen über mehrere Versuche hinweg konstant und damit vergleichbar zu halten (siehe Abbildung 4.2). Der Messbereich enthielt circa 10 Elektrodenpaare. Es wurden das zeitliche Verhalten des Messstroms im amperometrischem und redoxcyclischem Betrieb aufgenommen und verglichen.

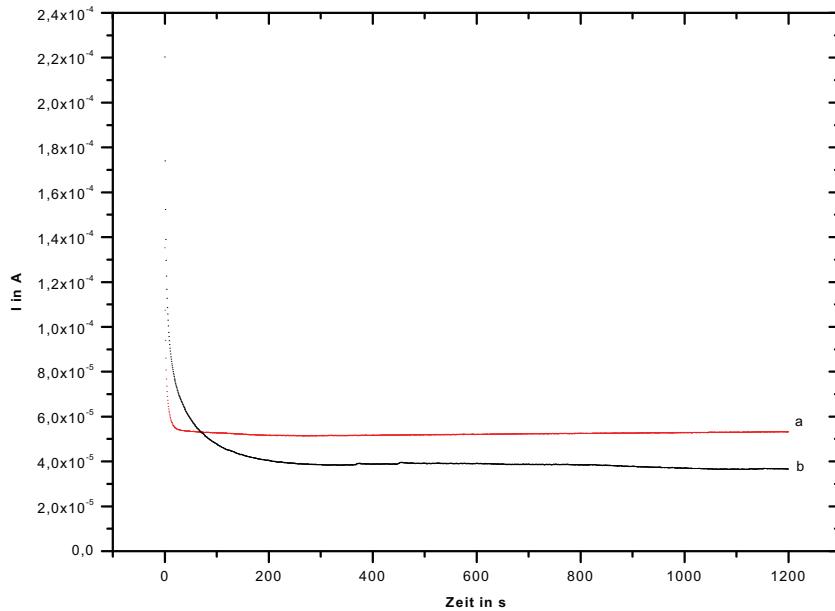


Abbildung 4.3: Messung im Tropfen **a**: mit beiden Elektroden gegeneinander (entspricht redoxcyclischem Messen) und **b**: mit einem Elektrodenpaar gegenüber einer in den Tropfen getauchten Platin-Gegenelektrode (entspricht amperometrischem Messen). $0,01 \text{ M } K_3[Fe(CN)_6] / 0,01 \text{ M } K_4[Fe(CN)_6]$ - Lösung (in $0,5 \text{ M}$ Carbonatpuffer). Es wurde eine Spannung von $U_{e1} = 50 \text{ mV}$ angelegt.

4.1.3 Ergebnisse mit der Gewebezelle

Die durchgeführten Messungen ergaben, dass ein Redoxcycling zwischen den als Arbeitselektroden geschalteten metallisierten Fäden zustande kommt. Im Vergleich zum amperometrischen Betrieb wurden kürzere Einschwingzeiten als auch stabilere Endwerte des Stromsignals gemessen. Der Unterschied in der Signalhöhe zwischen amperometrischem und redoxcyclischem Signal fällt mit etwa +25% gering aus. Die Hauptgründe dafür liegen im relativ großen Elektrodenabstand von $d = 300 \mu\text{m}$ und dem Fakt, dass zwischen den Elektroden die Zwischenfäden die Diffusion beeinträchtigen. Wird der Elektrodenabstand verringert, verbessert sich zwar das Stromsignal aufgrund kürzerer Diffusionswege, jedoch nehmen die Zwischenfäden im Verhältnis ein immer größeres Volumen ein, was die Diffusion wiederum behindert. Die Gewebezelle scheint daher in dieser Ausführungsform ungeeignet für eine redoxcyclische Sensorzelle.

Ein wichtiger nicht zu vernachlässigender Punkt ist das Herstellungsverfahren der metallisierten Fäden. Da die Goldschicht galvanisch auf der bereits vorhandenen Silberschicht abgeschieden wird, entsteht eine schuppenartige Struktur der Metallocberfläche. Damit kann nicht garantiert werden, dass auf der gesamten Oberfläche kein Silber exponiert und die Metallschicht nicht elektrisch unterbrochen ist. Da der versilberte Polyamidfaden im gewebtem Zustand metallisiert wird, ist die Wahrscheinlichkeit sehr groß, dass an Kontaktstellen zwischen den Fäden im Metallisierungsprozess wenig oder kein Gold abgelagert wird. Daher muss davon ausgegangen werden, dass auf dem Faden Silber und Gold exponiert sind, welche in Kontakt mit einem Elektrolyten sofort lokale Elemente bilden. Diese Lokalelemente beeinträchtigen den Elektrolyten, den Redoxmediator und unter Umständen auch den in den Sensor eintretenden Analyten. Weiterhin

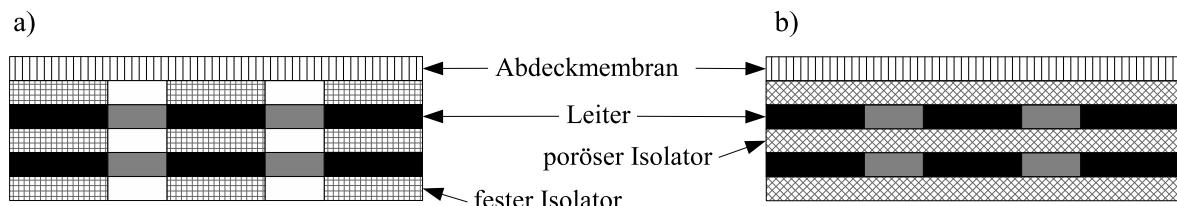


Abbildung 4.4: Prinzipieller Aufbau des Multilayer mit **a:** festen nichtleitenden Schichten und **b:** porösen nichtleitenden Schichten

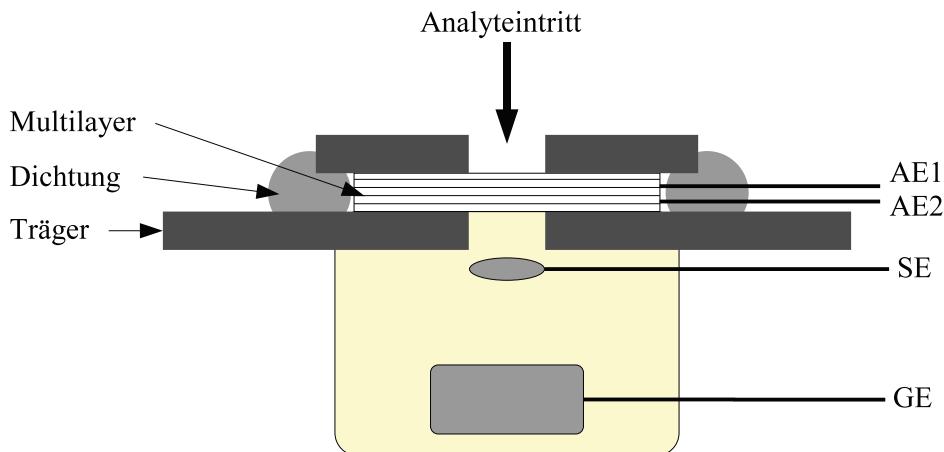


Abbildung 4.5: Gesamtaufbau mit Multilayer als AE (Schichtzelle). GE und SE werden durch Platinplättchen im Sensorbulk gebildet.

ist die wirksame Elektrodenfläche durch die möglichen Schichtunterbrechungen schlecht reproduzierbar.

Aus diesen Gründen wurde die Gewebezelle als Sensorelement für den redoxcyclischen Sensor verworfen und nicht weiterverfolgt. Dank geht an das TITV Greitz für die Bereitstellung der Muster und der tiefgründigen Informationen zum Herstellungsprozess.

4.2 Aufbau als strukturierte Multilayer

4.2.1 Redoxcyclisches Prinzip im Multilayer-Aufbau

Eine weitere Möglichkeit Elektroden in großer räumlicher Nähe zu realisieren, besteht im abwechselndem Stapeln von mehreren dünnen Schichten von Leitern und Isolatoren. Dabei bilden die Isolationsschichten Abstandshalter zwischen den als Elektroden verwendeten leitenden Schichten. Prinzipiell kann hier zwischen zwei verschiedenen Typen unterschieden werden. Zum einen einem Aufbauten, bei dem die Isolationsschicht aus festen Material und somit undurchlässig für Elektrolyt und Analyt und solche, bei denen der Isolator aus porösem für Elektrolyt und Analyt durchlässigem Material bestehen. Für beide Typen ist ein prinzipieller Aufbau in Abbildung 4.4 dargestellt.

In beiden Fällen sind die leitenden Schichten derart gestaltet, dass sie keine Barriere für Flüssigkeiten in mindestens einer Richtung darstellen. Ein möglicher Gesamtaufbau

für diese sogenannten Schichtzellen ist in Abbildung 4.5 dargestellt. In diesem Aufbau sind lediglich die Arbeitselektroden (AE) als Multilayer ausgebildet. Die Schutz- und Gegenelektrode sollten einen Mindestabstand einhalten, was je nach Herstellungstechnologie mehr oder minder schwer realisierbar ist.

4.2.2 Untersuchungen an Multilayern mit festen Isolationsschichten

Für den Mutilayer A (Multilayer mit festen Isolationsschichten, Abbildung 4.4 a) wurden zwei prinzipielle Herstellungstechnologien untersucht, die Folienbeschichtung und die Halbleitertechnik. Der Unterschied besteht hier in den Trägern der Metallschichten, welche im ersten Fall Folien und im zweiten Fall ein Festkörper sind.

4.2.2.1 Kunststoff-Metall Folien

Zur Herstellung eines entsprechenden Multilayers sollte ein Verbund aus metallisierten Folien erzeugt werden. Der Folienverbund wird mit Löchern versehen, um die Metallschichten gezielt freizulegen und eine Struktur nach Abbildung 4.4a zu erzeugen. Die Abdeckmembran zum Abschließen der Sensorzelle kann chemisch abgelagert werden.

Eine Möglichkeit besteht in der Nutzung von Kunststoff-Metall Folien (z.B. Platin auf Polyester / Mylar, Goodfellow PT000204) mit einer Metallschichtdicke von 3 µm bei einer Gesamtdicke von 10 - 50 µm, welche miteinander verpresst und mehrfach durchbohrt werden sollten. Da der Sensor als Mikrosensor wirken soll, ist es wichtig, dass die Bohrungen einem Durchmesser um die 20 µm besitzen. Da keine mechanischen Bohrer in dieser Größenordnung gefunden wurden, sollten die Bohrungen mit Hilfe eines Lasers erfolgen. Versuche wurden mit Neodym-Yag Lasern¹ an PE-, Kapton- und Aluminium-Folien mit einer herkömmlichen Dicke von ca. 100 µm durchgeführt. Dazu wurden die Folien auf einen PE-Träger aufgebracht mit 5x5 mm Aussparungen an den Stellen an denen gelasert werden sollte. Es wurden jeweils 3 Löcher mit einem Abstand von 1 mm gelasert. Die PE- und Kapton-Folien sind zum größten Teil verdampft, die Aluminium-Folie zeigte 3 Löcher von 50 µm Durchmesser.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Folien beim Lasern nicht sehr stabil sein werden und die erzielten Lochdurchmesser weit über den angestrebten 20 µm liegen. Weiterhin wurde offensichtlich, dass beim Lasern der Kunststoff ungleichmäßig und relativ langsam verdampft und dabei die Wände der Bohrung bedecken wird, so dass keine freien Elektrodenflächen entstehen. Eine Optimierung ist laut Aussagen der durchführenden Firmen LiMaB und LuT evtl. mit Femtosekundenlasern möglich, welche jedoch nicht zur Verfügung standen.

4.2.2.2 Halbleiterschichtaufbau

Die zweite Möglichkeit besteht in einem Aufbau auf Basis der Dünnschichttechnik, wie sie in der Halbleitertechnik eingesetzt wird. Dabei werden auf einen Festkörper abwechselnd Isolationsschichten und Metallschichten erzeugt und anschließend (Sack-) Löcher in den Schichtaufbau geätzt [10, 11, 30]. Dadurch entstehen zylindrische Hohlräume,

¹mit Unterstützung der Firmen LiMaB Rostock und Laser und Technologies (LuT) Rostock

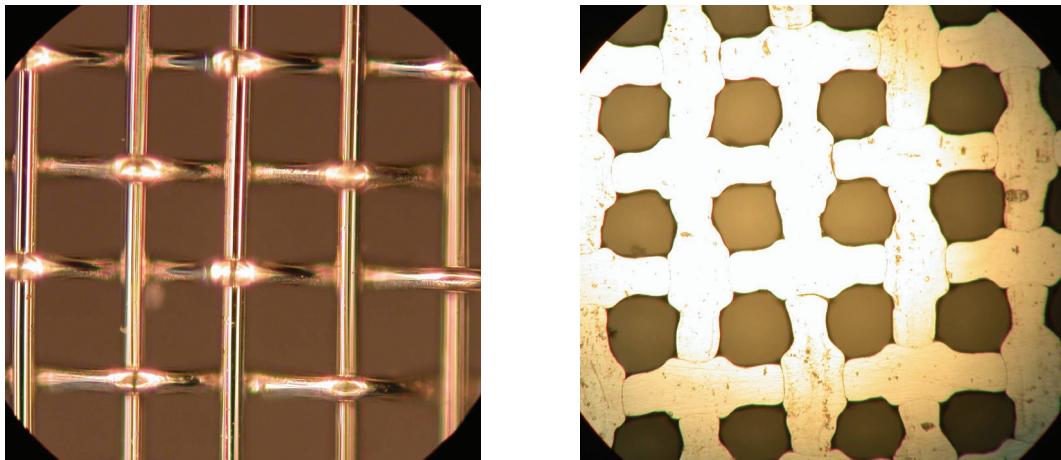


Abbildung 4.6: Ausgangsmaterial Platinnetz (links) und fertig gepresste Elektrode (rechts).

die mit Metallelektroden umringt sind. Die Hohlräume können durch Ätzen eines Lochs durch den Träger mit dem Sensorbulk verbunden und von der anderen Seite mit einer Membran abgedeckt werden.

Problematisch an diesem Aufbau ist die Dicke der einzelnen Schichten. Bei Schichtdicken von ca. 10 - 100 μm für Isolationsschichten bzw. Metallschichten läuft der Aufbau Gefahr, mit der Zeit schnell auseinander zu fallen. [31] Weiterhin können 100 μm dicke Metallschichten nicht ohne weiteres mit Hilfe von herkömmlichen Fotolackmasken strukturiert werden, da die Höhe der Fotolacke limitiert ist, diese jedoch höher sein sollte als die Metallschicht. Ein weiterer Nachteil dieses Aufbaus ist die Notwendigkeit, extrem kleine Löcher ($<20 \mu\text{m}$ Durchmesser) erzeugen zu müssen, damit der resultierende Sensor Mikrosensoreigenschaften besitzt. Dies stellt unnötig hohe Ansprüche an Positioniergenauigkeit, Ätzverhalten, Maskenerzeugung und andere Parameter der Herstellungstechnologien. Aus diesen Gründen wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

4.2.3 Untersuchungen an Multilayern mit mikroporösen Isolationsschichten und PE-Abstandshaltern

4.2.3.1 Herstellung der Elektroden

Die Elektroden für die Multilayer wurden aus Platinnetzen gepresst. Dazu wurde ein Platinnetz mit einer Maschendichte von 3600 Maschen/ cm^2 bei einer Drahtdicke von 40 μm kaltgepresst. Es stellte sich heraus, dass das entstandene Lochblech eine homogene Lochgröße und -form besitzt, wenn das Platinnetz vor dem Pressen im Bunsenbrenner ausgeglüht wird. Nach Austesten von optimaler Netzgröße und Pressdruck wurden 4x4 mm^2 große Netze bei 9 t für 1 min gepresst. Die Elektroden besaßen danach eine Dicke von 21 μm bei einem Lochdurchmesser von 50 - 70 μm . Als Anschlußfahne wurde beim Pressvorgang ein Platindraht (Länge 1,5 cm, Durchmesser 50 μm) mit einem Ende auf eine Ecke des Platinnetzes gelegt. Beim Pressen wurde dieser fest mit dem entstandenen Lochblech verbunden.

4.2.3.2 Aufbau des Multilayers mit mikroporösen PTFE-Membranen

Für diesen Aufbau wurden Elektroden wie beschrieben aus Platinnetzen hergestellt und anschließend übereinander gestapelt, wobei PTFE-Membranen als Abstandshalter und Dichtung nach außen dienten. Zunächst wurde versucht aus PTFE-Membranen (Dicke 12,5 µm) und den beschriebenen Elektroden ein Verbund zusammen zu pressen. Diese Versuche scheiterten an der extrem schlechten Handhabbarkeit der dünnen PTFE-Membranen.

In einer zweiten Variante wurde eine 40 µm dicke PTFE-Membran verwendet, in welche ein 1 mm großes Loch gestanzt wurde. Auf diese Weise dient die Membran nur noch als Abstandshalter und setzt voraus, dass die Elektroden in sich genügend stabil sind. Vor dem Herstellen des Verbundes wurden die Membranen (ca. 6 mm Scheibe) bei 1 t für 1 min auf eine Dicke von ca. 12 µm gepresst. Größerer Druck brachte keine weitere Veränderung außer der Verformung des ausgestanzten Lochs.

Anschließend wurden fünf Elektroden mit sechs gelochten PTFE-Membranen zu einem Verbund zusammengepresst. Dazu wurde eine Elektrode auf eine Membran gelegt und mit einem Druck von 0,2 - 0,3 t zusammengepresst. Danach wurde jeweils eine Membran und eine Elektrode hinzugefügt und wieder verpresst. Die Anschlussfahnen der Elektroden wurden im Stern mit 120° Versatz orientiert, so dass keine Kurzschlüsse entstehen. Abschließend wurde das ganze Paket ebenfalls mit 0,2 - 0,3 t Druck gepresst. Höhere Drücke (ab 1 t) führten zu Verwerfungen in den Elektroden und damit zu Kurzschläüssen (Kontaktwiderstände < 20 MΩ).

Die Elektrodenabstände wurden mit Hilfe des Auflichtmikroskops abgeschätzt, indem durch zufällig übereinander liegende Löcher in den Elektroden auf die darunter liegenden Schichten scharf gestellt und die Höhendifferenz abgelesen wurde. Aus den Höhendifferenzen von 22 - 43 µm und einer mittleren Elektrodendicke von 21 µm ergaben sich Elektrodenabstände von 1 - 22 µm.

Der entstandene Verbund wurde auf einen PE-Träger mit Loch (Lochdurchmesser 2,5 mm, Abbildung 4.7) geklebt. Der zunächst vorgesehene Deckel (Abbildung 4.5) verursachte ein zu starkes Wölben der Elektroden, so dass diese sich berührten und Kurzschlüsse bildeten. Die Schutzelektrode wurde aus einem Platindrahtknäul geformt und derart an der Rückseite des Trägers angeklebt, dass es in das Loch des Trägers hineinragt. Alle Anschlussfahnen wurden mit Leitkleber (ELECOLIT 336 A+B) an Steckerbuchsen im PE-Träger angeschlossen, da die Platinfahnen sich beim Löten auflösen. Als Bulkreservoir wurde ein Glas-U-Rohr von unten an den Träger geklebt. In letzteres wurde ein Platindraht als Gegenelektrode positioniert.

Durch Aufbringen einer für den Analyten selektive Membran als Abschluss des Verbundes entstünde ein vollständiger Sensor. Darauf wurde jedoch verzichtet, um vorerst prinzipielle Messungen zur Funktionalität durchzuführen.

4.2.3.3 Aufbau des Multilayers mit PE-Ringscheiben

Eine weitere Variante bestand in der Schichtung von Ringscheiben als Abstandshalter mit den bereits beschriebenen Lochblechen als Elektroden. Wie in der Variante mit PTFE-Membranen füllt die Ringscheibe hier nicht mehr den Sensorraum mit aus, sondern erlaubt ein vollständiges Umspülen der Elektroden mit der Sensorlösung. PE als Material ist stabiler als die zuvor verwendeten PTFE-Membranen, so dass die Elekt-

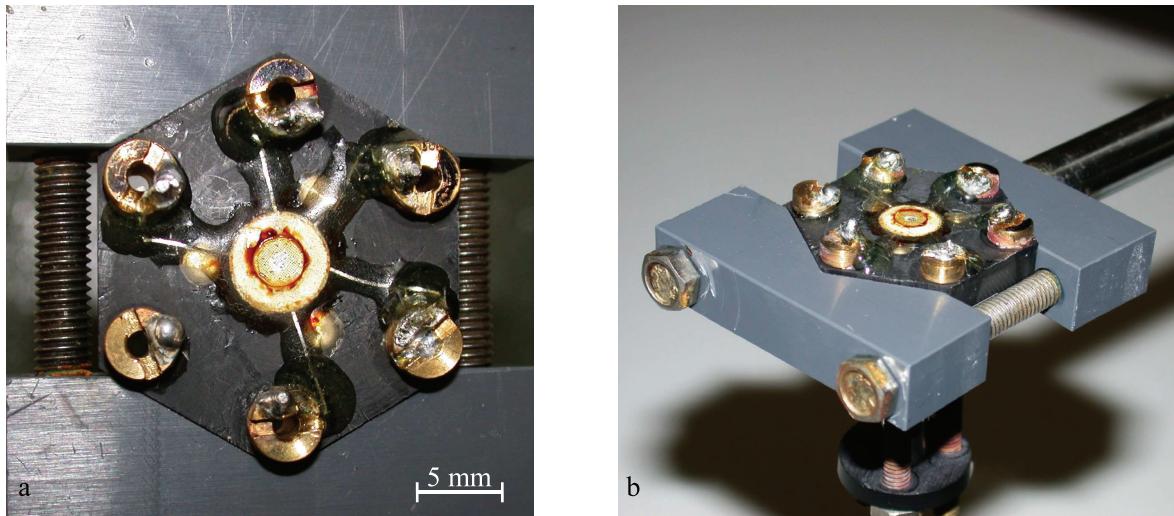


Abbildung 4.7: Multilayer aus PTFE-Ringscheiben und Platinlochblechen (Schichtaufbau 3), a) auf dem Träger aufgeklebt, b) in der Gesamtansicht noch ohne Bulkreservoir

rodenabstände gleichmäßiger sein sollten. Da das verwendete PE jedoch nicht porös ist, kann es nur in Form der Ringscheibe verwendet werden.

Um die Stabilität des Paketes weiter zu erhöhen und gleichzeitig den Sensorraum abzudichten, wurden die Elektroden zwischen jeweils zwei PE-Ringscheiben eingeschmolzen. Dazu wurde eine solche Kombination zwischen zwei silikonisierten Quarzgläsern unter leichtem Druck fixiert und anschließend mit Hilfe eines modifizierten Lötkolbens bis zum Schmelzen erhitzt. Das in die PE-Scheibe gestanzte Loch von 2 mm Durchmesser verringerte sich dabei auf ca. 0,8 mm und die Dicke des Paketes auf durchschnittlich 50 µm. Anschließend wurden fünf solcher Pakete unter leichtem Druck zu einem Verbund gepresst, auf einem Träger positioniert, abgedeckt und befestigt. Abbildung 4.8 zeigt den fertigen Verbund in seiner Halterung.

Wie mittig die Elektrode innerhalb des Paketes nach dem Einschmelzen lag, konnte nicht bestimmt werden. Da jedoch alle Pakete nach dem gleichen Prinzip hergestellt wurden, ist die Annahme berechtigt, die Elektrode in einer gleichen vertikalen Position fixiert zu haben. Daraus ergibt sich für diesen Aufbau ein durchschnittlicher Elektrodenabstand von 29 µm bei einer Elektrodendicke von 21 µm. Eine zweite Abschätzung der Elektrodenabstände erfolgte auf elektrochemischem Wege und ergab einen Elektrodenabstand von etwa 20 µm.

Die Schutzelektrode wurde hier ebenfalls aus einem Platindrahtknäul geformt und derart an der Rückseite des Trägers angeklebt, dass es in das Loch des Trägers hineinragt. Alle Anschlussfahnen wurden mit Leitkleber (ELECOLIT 336 A+B) an Steckerbuchsen im PE-Träger angeschlossen, da die Platinfahnen sich beim Löten auflösen. Als Bulkreservoir wurde ein Glas-U-Rohr von unten an den Träger geklebt (Abbildung 4.8b). In letzteres wurde ein Platindraht als Gegenelektrode positioniert.

Wie beim Aufbau mit PTFE-Membranen wurde auf eine analytisch spezifische Membran zur Abdeckung der Sensoröffnung zugunsten prinzipieller elektrochemischer Untersuchungen verzichtet.

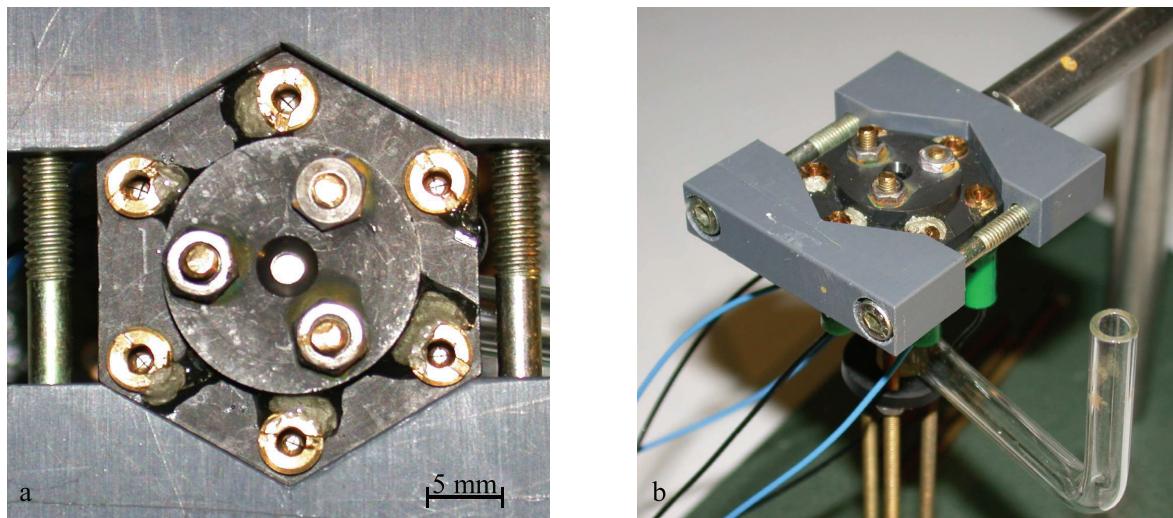


Abbildung 4.8: Multilayer aus PE-Ringscheiben und Platinlochblechen (Schichtaufbau 1), a) auf dem Träger aufgeklebt, b) in der Gesamtansicht mit Bulkreservoir in welches ein Platindraht als Gegenelektrode eingeführt wird.

4.2.4 Ergebnisse mit den Multilayeraufbauten

Grundsätzliche elektrochemische Messungen sind mit den Multilayeraufbauten möglich. Jedoch konnte kein reproduzierbares, sich von Signaluntergrund abhebendes Redoxcycling beobachtet werden.

Aus den Messergebnissen wurde deutlich, dass störende Substanzen in normalerweise abgedichtete Schichten gelangen konnte und damit teilweise Kontakt zu nur einer Elektrode haben. Dies hat zur Folge, dass nur eine Komponente des Redoxmediators verstärkt gebildet wird, in den Sensorraum zurückdiffundiert und das Messsignal erheblich beeinflusst. [32] In Konsequenz wurden die Aufbauten immer wieder undicht, was am Austreten der Sensorlösungen seitlich am Multilayer beobachtet wurde. Da der Anpressdruck weder bei der Herstellung noch bei der Endmontage in der Halterung weiter erhöht werden konnte, ist ein Abdichten so nicht möglich. Eine Möglichkeit bestand in der weiteren Kapselung des Aufbaus durch Verklebung von außen. Dies erfolgte jedoch ohne bessere Ergebnisse. Auf Abbildung 4.7 ist die Verklebung gut zu sehen.

Ein großer Nachteil dieses Aufbaus liegt in der inherenten Unsicherheit und schlechten Vorhersagbarkeit der Elektrodenabstände. Zwar konnten die Abstände mit Hilfe der Verwendung von PE-Ringscheiben etwas vereinheitlicht werden, die Toleranz blieb mit ca. 9 µm Unterschied bei der Feststellung der Abstände jedoch sehr groß. Der starke Einfluss des Anpressdruckes und die daraus offensichtlich werdende Verformung der Elektroden bis hin zum Kurzschluss zeigen, dass die Abweichungen noch größer sind, da die PE-Isolation eine Dicke von circa 30 µm hat.

Nach wenigen Tagen zeigten die Messungen keine sinnvollen Ergebnisse. Dies wurde als Zeichen gewertet, dass die Multilayer vollständig unbrauchbar geworden waren hinsichtlich Dichtheit, Elektrodenabständen und evtl. Ablagerungen zwischen den Schichten. Damit ist die Langzeittauglichkeit der Aufbauten vorerst sehr beschränkt.

Ein weiterer wesentlicher Nachteil dieser Aufbauten ist die Art und Weise der Herstellung, welche schwer auf größere Stückzahlen skalierbar erscheint. Das Pressen der

Elektroden mit den PTFE-Membranen sowie das Einschmelzen in die PE-Ringscheiben mussten mühsam von Hand durchgeführt werden, ohne dass ein definiertes Zeitregime erkennbar oder für die benötigte Größenordnung verwendbare Werkzeuge identifiziert wurden.

Aufgrund der genannten Probleme und inherenten Nachteile, und da die große Bedeutung des Elektrodenabstandes aus den theoretischen Betrachtungen, unter anderem aus der Simulation der elektrochemischen Vorgänge im Sensor, sich immer offensichtlicher gestaltete (siehe Kapitel 5), wurde auf eine weitere langwierige Verbesserung dieser Aufbauvarianten verzichtet.

4.3 Variabler Elektrodenaufbau für Prinzipuntersuchungen

Der variable Elektrodenaufbau wurde realisiert, um die Spalthöhe vergleichsweise einfach und definiert variieren und die wesentlichen Merkmale einer redoxcyclischen Spalt-Messzelle mit vergleichsweise robusten Elektroden studieren zu können.

Weitere Vorteile dieses Aufbaus sind die Möglichkeiten, die Elektrodoberfläche zu untersuchen, zu reinigen und evtl. neu zu polieren. Alle Kontaktierungen sind flexibel zu variieren und einfach zu kontrollieren. Es sollten Messungen zur Untersuchung des Einflusses der Spalthöhe auf den Strom in verschiedenen Lösungen durchgeführt werden. Weiterhin sollte die Bedeutung der Konditionierung des Spalts sowie der Einfluss der Messspannung auf das Redoxcycling untersucht werden. Damit dient dieser Aufbau im Wesentlichen dem besseren elektrochemischen Verständnis und nicht als mögliche endgültige Konstruktionsvariante.

4.3.1 Redoxcyclisches Prinzip im variablen Elektrodenaufbau

Im variablen Elektrodenaufbau werden zwei Elektroden planparallel zueinander positioniert und können im Abstand zueinander variiert werden. Planparallelität vorausgesetzt, können die Elektroden bis zur Berührung angenähert werden. Unter Verwendung einer geeigneten Positionierungsvorrichtung kann der Abstand mikrometrisch genau eingestellt werden. Das Redoxcycling findet dann ungehindert durch Membranen oder andere Hilfsstrukturen zwischen den Elektroden statt. Es ist aus Sicht der redoxcyclischen Methode ein einfacher Aufbau, welcher grundlegende Untersuchungen zulässt. Einer der aus herstellungstechnischer Sicht interessantesten zu untersuchenden Punkte ist der Einfluss des Elektrodenabstandes. Eine Membran wird für diese Untersuchungen nicht benötigt.

4.3.2 Untersuchungen am variablen Elektrodenaufbau

Der prinzipielle Aufbau ist bereits länger bekannt und wurde bereits von Letaw und Bardeen für andere Zwecke verwandt. [28] Der realisierte Aufbau besteht aus zwei in Halterungen eingelassenen Platindrähten als Elektroden, welche von je einem Mikromanipulator gehalten und von einer Führung zueinander in Position gehalten werden.

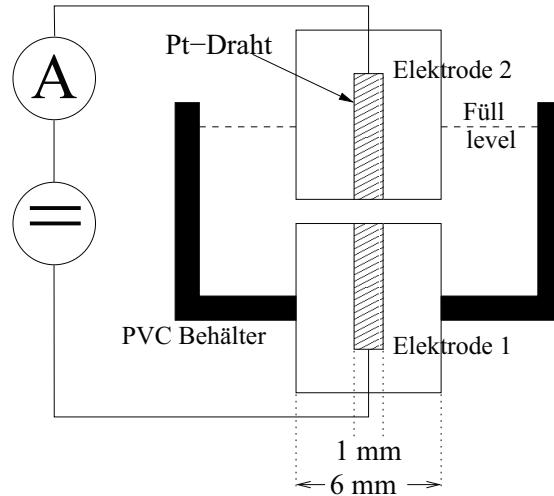


Abbildung 4.9: Schematischer Darstellung des variablen Elektrodenaufbaus.

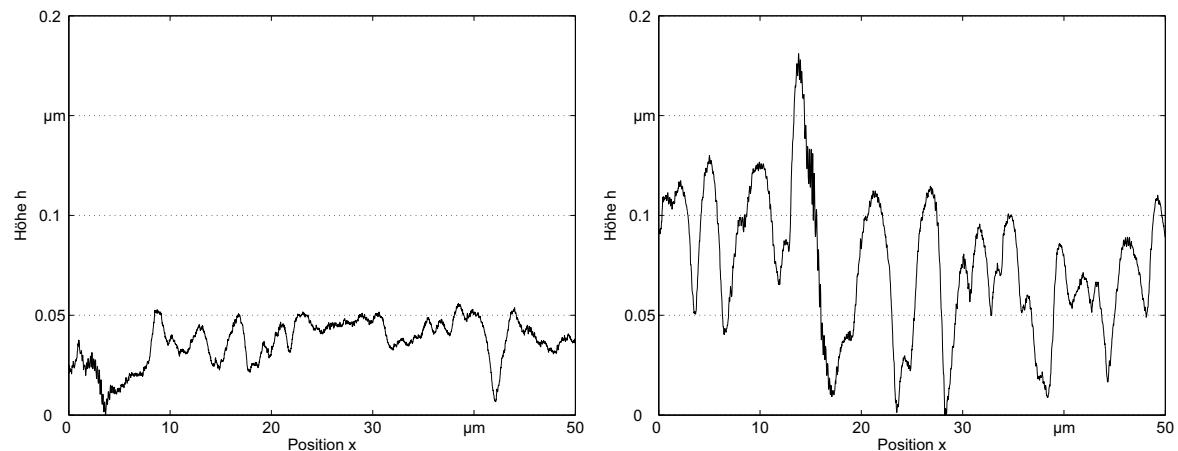


Abbildung 4.10: Oberflächenprofile der polierten Platinelektrodenoberfläche

Für die Elektroden wurde Platindraht mit einem Durchmesser von 1 mm in je ein PVC-Rohr eingeklebt. Einem der PVC-Rohre wurde ein zweiter Draht als Schutzelektrode um den ersten gelegt, ohne Kontakt zwischen beiden zuzulassen. Als Kleber wurde UHU endfest 300 plus verwendet, da alle anderen verwendeten Kleber in den wässrigen Lösungen zu stark quollen (ADM Epoxy und Araldite 2014 quollen 5 - 10 μm). An einem Ende ragten die Drähte aus dem PVC-Rohr heraus, so dass sie dort weiter kontaktiert werden konnten. Das jeweils andere Ende wurde plan geschliffen. Dazu wurde eine unnachgiebige gleichmäßig rotierende Schleifvorrichtung, bestehend aus einer modifizierten Festplatte mit einer Führung aus Stahl, um die Elektroden senkrecht zur Schleifebene zu halten, benutzt. Geschliffen wurde mit 5 μm , 3 μm und 0,3 μm Schleifpapier. Das so erzielte Oberflächenprofil der Elektroden ist mit einer maximalen Höhendifferenz von 0,2 μm genügend klein, um als Fehlerquelle ausgeschlossen werden zu können. Die Rauigkeit ist ebenfalls sehr klein und ruft somit keine nennenswerte Oberflächenvergrößerung hervor. Ein Profilscan über die Elektroden ist in Abbildung 4.10 zu sehen; eine Großaufnahme der Elektrodenoberfläche in Abbildung 4.11.

Der Aufbau wurde in zwei Varianten benutzt. Für beide Varianten wurde die untere

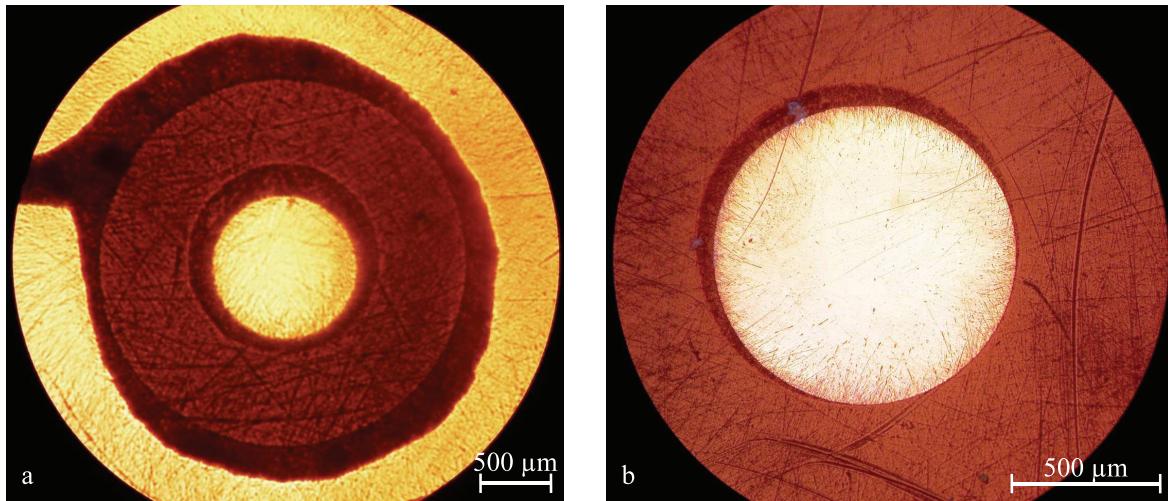


Abbildung 4.11: Großaufnahme der Elektroden. a) Elektrode 1 mit Schutzelektrode als Ring, b) Elektrode 2

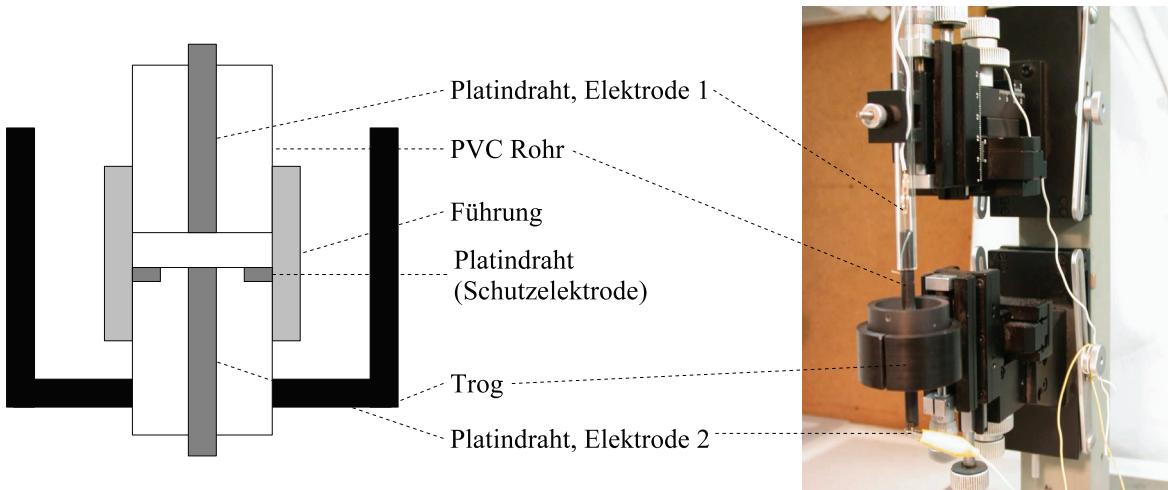


Abbildung 4.12: Schematischer Schnitt durch den variablen Elektrodenaufbau und Foto des Gesamtaufbaus mit den Mikromanipulatoren.

der beiden Elektroden in einen kleinen Trog, welcher als Lösungsreservoir diente, gesteckt (Abbildung 4.12). Dann wurden zum einen die Elektroden mittels zweier Mikromanipulatoren zueinander bewegt. Die Mikromanipulatoren waren ihrerseits an einem gemeinsamen Metallträger starr zueinander befestigt. Dieser Aufbau ermöglichte eine einfache Änderung der Elektrodenabstände.

In der zweiten Variante wurden die Elektroden durch eine Führung in Position gehalten. Die Führung weist rund um den Spalt zwischen den Elektroden Bohrungen auf, damit die Sensorlösung freien Zugang hat. Weiterhin wurde der Abstand durch eine Folie zwischen den PVC-Rohren mit definierter Dicke festgelegt. Dieser Aufbau ermöglichte Untersuchungen mit konstantem Elektrodenabstand. Als Gegenelektrode wurde in beiden Fällen ein Platindraht mit ebenfalls 1 mm Durchmesser in die Sensorlösung im Trog getaucht.

Aufgrund von Unregelmäßigkeiten in den elektrochemischen Messungen mit diesem

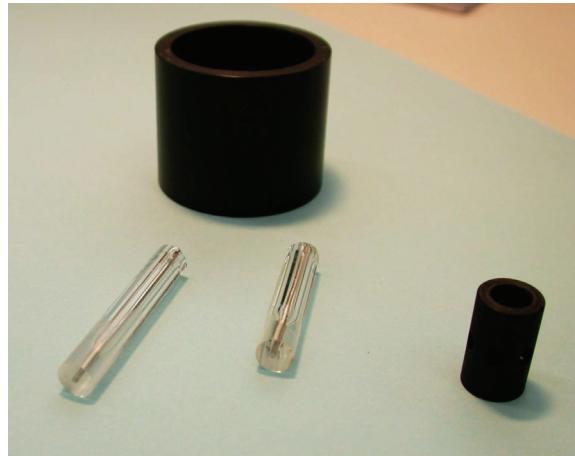


Abbildung 4.13: Einzelkomponenten: Trog (oben), Elektroden in Glas (unten links) und Führung (unten rechts).

Aufbau wurden die Platindrähte alternativ in jeweils ein Glasrohr eingeschmolzen. Die Vermutung lag nahe, dass das PVC oder der Kleber zu viele störende Stoffe im Laufe der Zeit freisetzt, welche die Messungen verfälschen. Trotz unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten von Platin und Glas gelang das Einschmelzen. Anschließend wurden wie oben beschrieben die Oberflächen plan geschliffen. In dieser Ausführung konnte jedoch keine Schutzelektrode integriert werden. Abbildung 4.13 zeigt die Einzelkomponenten, wie den Trog, die Führung und die Elektroden in Glas.

4.3.3 Ergebnisse mit dem variablen Elektrodenaufbau

Mit dem variablen Elektrodenaufbau waren reproduzierbare elektrochemische Messungen möglich. Sowohl das redoxcyclische Messen und die Initialisierung sind mit dem Aufbau realisiert worden. Durchgeführt wurden die elektrochemischen Messungen dazu von Björn Spilker. [32]

Der variable Elektrodenaufbau ist ein stabiler Aufbau, trotz seiner Variabilität. Es wurden über alle elektrochemischen Messungen keine Veränderung der Elektroden und der anderen verwandten Materialien festgestellt. Dazu wurden die Elektrodenoberflächen mehrmals mittels Mikroskop und Profilometer gesichtet. Eine elektrochemische Passivierung der Elektrodenoberfläche konnte ebenfalls nicht festgestellt werden. Bis auf die fehlende Membran und einer Möglichkeit für den Eintritt des Analyten erfüllt dieser Aufbau somit allen in Kapitel 3 gestellten strukturellen Anforderungen. Da die gewünschten Untersuchungen zum Elektrodenabstand, Einfluss der Schutzelektrode und anderen elektrochemischen Parametern keinen Analyteintritt benötigen, sind beide Anforderungen hinfällig für diesen Aufbau.

Der Elektrodenabstand konnte mit einer Auflösung von einem Mikrometer genau eingestellt werden und blieb über alle Messungen ohne Abweichung. Der Nullpunkt des Elektrodenabstandes wurde zunächst mittels Kurzschlussmessung ermittelt. Dazu wurden die Elektroden ohne Sensorlösung so lange zusammengefahren, bis die Elektroden einen Kurzschluss aufwiesen. Die so erreichte Einstellgenauigkeit betrug jedoch lediglich $50 \mu\text{m}$ bei einer Auflösung von $5 \mu\text{m}$. Die geringe Einstellgenauigkeit ist auf zwei Ursachen zurückzuführen. Zum einen waren die Elektroden nur begrenzt planparallel

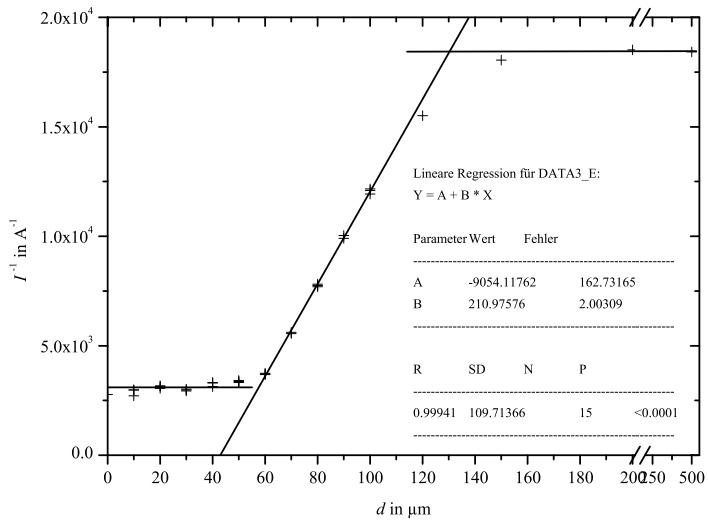


Abbildung 4.14: Nullpunktbestimmung am variablen Elektrodenaufbau durch Auftragen von I^{-1} gegen d in der Lösung ($K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$) $c_{red} : c_{ox} = 1:1$ und einer Gesamtkonzentration $c_{ges} = 0,1$ M.

zueinander. Der Fehler betrug etwa 15 µm, was einem Winkel von circa 0,3° zwischen den Elektroden entspricht. Zum anderen war das Einstellen offensichtlich immer mit einem Offset in der Größenordnung von 30 - 40 µm verbunden. Beide systematischen Fehler lassen sich sehr leicht in Abbildung 4.14 erkennen. Neben der geringen Genauigkeit führte diese Einstellmethode zu Schäden auf den Elektroden, welche daraufhin immer wieder poliert werden mussten.

Als eine weitaus bessere Alternative erwies sich das Kalibrieren anhand von gewonnenen Messdaten. Für den Bereich zwischen den Elektroden, in dem sich die Diffusionschichten überlappen, gilt (Herleitung siehe Kapitel 5):

$$I \sim \frac{1}{d} . \quad (4.1)$$

Trägt man den bei unterschiedlichen Abständen gemessenen inversen Strom I^{-1} als Funktion des Elektrodenabstandes d auf, so kann aufgrund des linearen Zusammenhangs zwischen I^{-1} und d die Kurve bis auf den Nullpunkt extrapoliert werden. Der so gewonnene Offset dient dann zur Kalibrierung aller folgenden Messwerte. Die Einstellgenauigkeit kann so auf ±1,5 µm verbessert werden. Diese Kalibriermethode erlaubt nicht nur die Kalibrierung für zukünftige Messungen, sondern auch die bereits aufgenommener Daten.

Der variable Elektrodenaufbau ist in sich stabil, liefert reproduzierbare Messergebnisse, lässt sich aufgrund seiner einfachen Elektrodengeometrie theoretisch gut beschreiben (siehe Kapitel 5) und ist leicht als Laboraufbau herzustellen. Damit ist er ideal geeignet zur weiteren Untersuchung der redoxcyclischen Messmethode.

4.4 Aufbau in Dünnschichttechnik / Halbleitertechnologie

In Zusammenarbeit mit dem Institut für Physikalische Hochtechnologie Jena (IPHT) wurde eine Elektrodenanordnung entwickelt, die in gängiger Halbleitertechnologie auf Siliziumdioxid- bzw. Glasflächen erzeugt wird. Die Struktur konnte jedoch aufgrund verschiedener herstellungsspezifischer Probleme nicht erfolgreich aufgebaut werden. Die Idee wurde aufgegriffen, abgeändert und erfolgreich umgesetzt. Im folgendem Unterkapitel soll kurz die bestehende Idee und ihre Probleme dargestellt werden und anschließend das Hauptaugenmerk auf der Veränderung und neuen Umsetzung liegen.

4.4.1 Redoxcyclisches Prinzip in Halbleiterstrukturen

Ausgangspunkt der Zelle ist ein flacher breiter Kanal in einem festen Körper, der an zwei gegenüberliegenden Kanalwänden Elektroden besitzt. Der Kanal führt von außen in den Festkörper hinein und mündet dort in ein großes Reservoir, welches einen eigenen großen Durchbruch nach außen besitzt. Die Öffnung des Kanals nach außen ist mit einer Membran abgedeckt und wird später als Eintrittsöffnung für den Analyten dienen. Das große Reservoir mit Durchbruch nach außen bietet Raum für bzw. Anschluss an die Sensorbulklösung. Aufgrund der geringen Höhe des Kanals liegen die Elektroden dicht beieinander und erfüllen so die Voraussetzung zur Redoxcyclingtauglichkeit.

Die Halbleitertechnologie wird genutzt, um diese Struktur aufzubauen. Dazu ist der Festkörper derart in zwei Hälften getrennt, dass durch die Verbindung beider Hälften der Kanal mit den gegenüberliegenden Elektroden entsteht. Weiterhin ist eine elektrische Anschlussmöglichkeit der Elektroden vorzusehen. Um der Forderung nach Mikroelektrodenverhalten des Sensors nach zu kommen, sollte die Kanalhöhe an der Öffnung nach außen kleiner 20 µm sein.

4.4.2 Halbleiterstruktur des IPHT Jena

Die Sensorzelle in Halbleitertechnologie wurde bisher vom Institut für physikalische Hochtechnologie (IPHT) Jena hergestellt. Hier wurde versucht zwei mit Elektroden besputterte Wafer so zu bonden, dass zwischen den Elektroden ein Kanal entsteht. Dazu wurde einer der Wafer, mit Ausnahme der Grundfläche des zukünftigen Kanals, mit einer isolierenden mehrere Mikrometer dicken Siliziumdioxidschicht überzogen. Beim anschließenden anodischen Flächenbonden würde diese SiO₂-Schicht als Abstandshalter dienen und somit den Kanal formen, wie auch den Elektrodenabstand festlegen. Die Prinzipzeichnung eines Sensors ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Der zweite Wafer ist dazu identisch bis auf die Siliziumdioxidschicht. Das Basismaterial besteht aus Silizium und bondfähigem Borglas.

Zum Erhöhen des Kanalvolumens wurden schmale Gräben in den elektrodenfreien Bereichen geätzt, welche V-Form aufgrund der am IPHT Jena nicht anderes realisierbaren Kristallausrichtung aufwiesen. Die Volumenerhöhung sollte der Verbesserung des Stofftransportes und Verringerung des ohmschen Spannungsabfalls zwischen Arbeitselektroden und Gegenelektrode dienen. [14, 17, 21] Weiterhin wurden Varianten mit

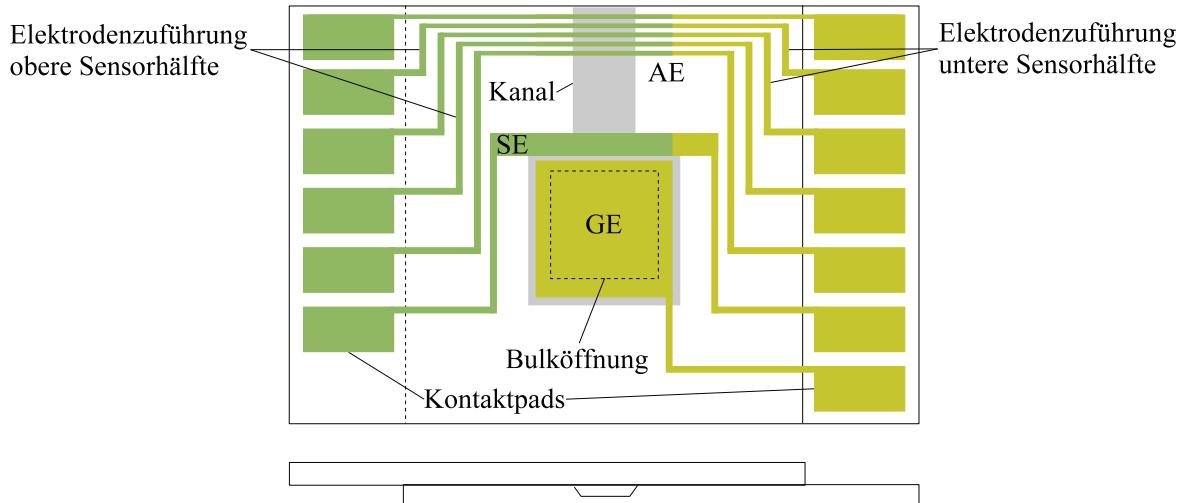


Abbildung 4.15: Schema des Sensoraufbaus aus dem IPHT Jena in Draufsicht und vereinfachter Seitenansicht.

jeweils 1 Kanal und 12 Kanälen realisiert, um Unterschiede im Analyteintritt aufgrund sphärischer bzw. evtl. nichtsphärischer Diffusion erkennen zu können. [33, 34]

Problematisch bei diesem Aufbau ist die dicke Siliziumdioxidschicht, durch welche der Kanal geformt wird. Beim Bonden stellt diese Schicht ein sehr großes Hindernis dar, so dass die Bondspannung sehr hoch sein muss. Eine sehr hohe Bondspannung hat jedoch zur Folge, dass in den Bereichen ohne Siliziumdioxidschicht öfter Durchschläge zustande kommen und die Struktur beschädigen.

Da eine Lösung dieses Problems durch das IPHT Jena nicht in Aussicht stand, ist diese Aufbauvariante bisher nicht erfolgreich realisiert worden.

4.4.3 Halbleiteraufbau 1

4.4.3.1 Mit strukturierbarem Kleber

Da das Bonden aufgrund der Siliziumdioxidschicht fehlschlug, wurde nach einer Ausweichmöglichkeit für das Bonden gesucht. Eine Möglichkeit tat sich in der Nutzung eines neuartigen fotostrukturierbaren Kunstharzes auf. [35] Das Harz wird dabei sowohl zum Verbinden der Wafer als auch zur Erzeugung des Kanals genutzt. Der prinzipielle Aufbau ist aus Abbildung 4.16 ersichtlich.

Bei dem Harz handelt es sich um Benzocyclobutene (BCB) der Firma Dow Chemicals. Das BCB kann fotolithographisch verarbeitet werden bei Schichtdicken von 1 bis 26 µm und ist als Kleber nutzbar. Weiterhin ist es laut Herstellerangaben chemisch sehr resistent. Es kann im vollständig ausgehärtetem Zustand nur mittels Wasserstoffperoxid/Schwefelsäure-Lösung bzw. rauchender Salpetersäure entfernt werden. Problematisch erweist sich jedoch der Umstand, dass bei nasschemischer Verarbeitung immer ein Restfilm von bis zu 1000 Å Dicke, auf Flächen stehen bleibt, die vom BCB befreit wurden. Zur Entfernung wird die Behandlung mit einem fluorhaltigen Sauerstoffplasma empfohlen (descum), welches jedoch das BCB vollständig aushärtet, so dass es nicht mehr als Kleber verwendet werden kann. Da es derzeit keine Alternativlösung

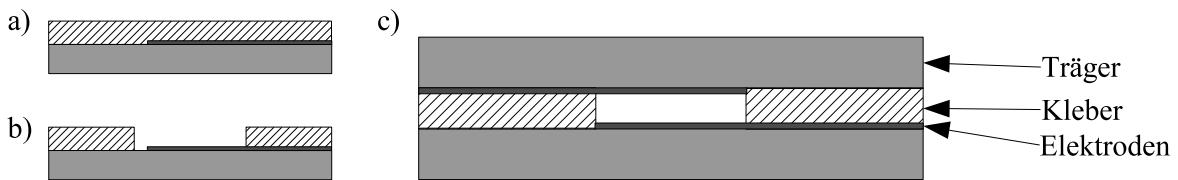


Abbildung 4.16: Halbleiteraufbau mit strukturierter Klebung im Querschnitt und prinzipielle Aufbauschritte a) Beschichtung mit Kleber, b) fotolithographische Strukturierung, c) Fügen und Aushärten

zur Entfernung oder Verhinderung des Restfilmes gibt, konnte BCB nicht zum Einsatz kommen. [36, 37]

4.4.3.2 Mit Fotolack als Kleber

Eine Alternative besteht in der Nutzung von chemisch stabilen Fotolacken, welche gute Eigenschaften als Kleber aufweisen. Dazu gehören zum Beispiel AR-P 3230 von Allresist und SU-8², welche über eine gute Beständigkeit gegenüber dem sauren Milieu verfügen. Da Fotolacke je nach Bedarf in der Viskosität eingestellt werden können, bieten sie einen großen Bereich an möglichen Schichtdicken. Das Einstellen und Erreichen von Schichtdicken von 5 bis 10 µm ist problemlos und ermöglicht den geforderten Elektrodenabstand. [38–40]

Am IPHT Jena wurden mehrere Zellen mit verschiedenen Fotolacken verklebt und zur Untersuchung bereitgestellt. Überprüft wurde die Klebung auf Vollständigkeit und Beständigkeit im alkalischen, saurem und neutralen Milieu. Das Füllen des Kanals mit Tinte bestätigte die ganzflächige dichte Klebung der Sensorzellen (siehe Abbildung 4.17). Anschließend wurden mehrere Zellen in einem Bad von 0,2 M HCl/KCl (pH 1,2) bzw. H_2O (pH 7) über mehrere Tage beobachtet. Nach sechs Tagen waren die Zellen noch intakt, jedoch war an den Klebekanten der Fotolack leicht herausgelöst und leicht gequollen. Die Lösungen wurden ausgetauscht und weitere 20 Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit ließ sich die Dichtheit mittels Tinte immer noch bestätigen. Die mechanische Stabilität hatte jedoch stark gelitten. Die Klebung der Zellen ließ sich bereits durch leichten Fingerdruck lösen und war damit zerstört.

Ein zweiter Test wurde in alkalischer Lösung (0,5 M Carbonat-Puffer, pH 10) durchgeführt. Die Instabilität des verwendeten Fotolacks gegenüber alkalischer Lösung wurde dabei bestätigt. Der Fotolack löste sich sofort auf. Ähnliche unbefriedigende Ergebnisse wurden mit dem Fotolack ARP-3230 erzielt.

Die Fotolacke als Kleber zu verwenden, ist nach den Untersuchungen zwar möglich, jedoch mit einigen wesentlichen Einschränkungen. Zum Einen ist Fotolack immer nur im sauren oder alkalischen Milieu stabil und das nur über einen begrenzten Zeitraum. Weiterhin lösen sich die Lacke teilweise auf und beeinflussen damit die Konzentrationsverhältnisse in der Lösung. Ebenso bleibt durch das Quellen der Fotolacke die Dicke der Lackschicht und damit der Elektrodenabstand nicht konstant. Daher wurde Fotolack als Kleber verworfen.

²SU-8 ist ein Standardlack und wird von verschiedenen Firmen hergestellt. Von welcher Firma das IPHT den Lack bezogen hat, ist unbekannt.

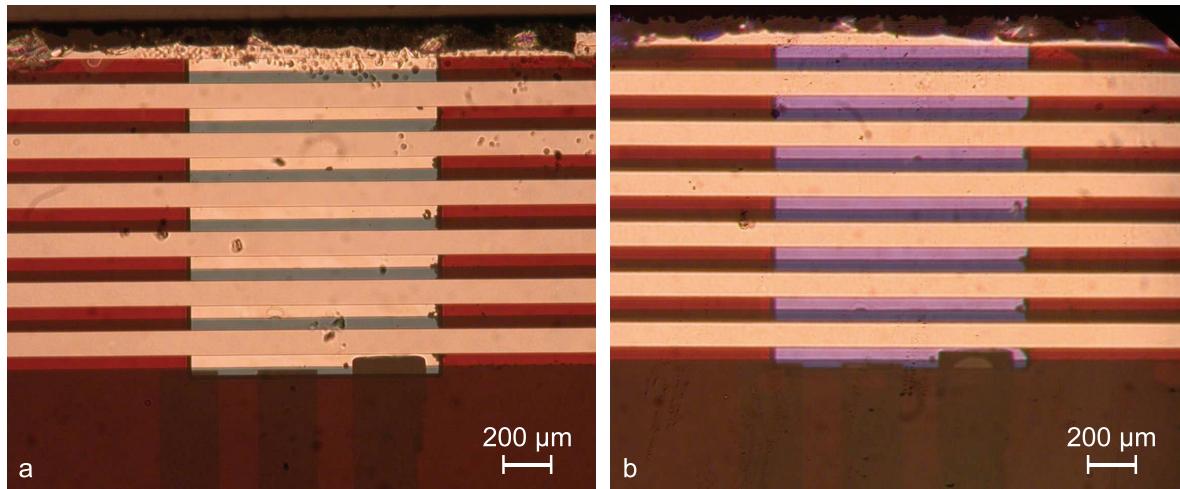


Abbildung 4.17: Mit Fotolack geklebte Sensorzelle aus dem IPHT Jena a) trocken, b) mit Tinte gefüllt.

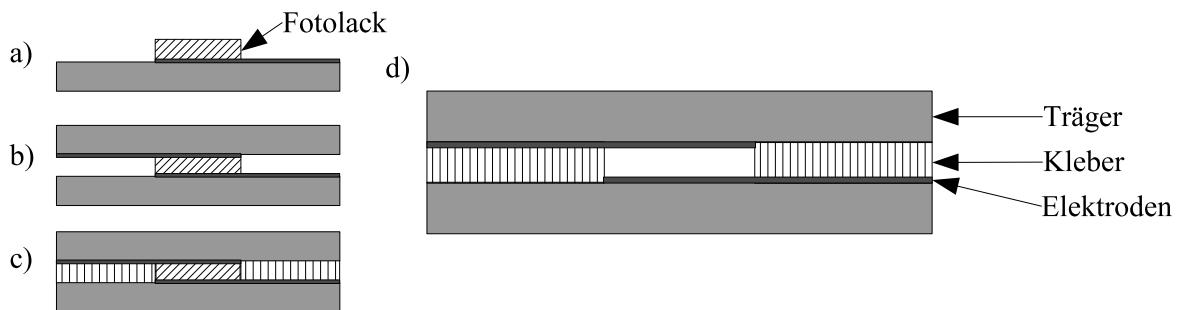


Abbildung 4.18: Halbleiteraufbau 1b im Querschnitt, a) fotolithographisches Auftragen der Maske, b) temporäres Kleben mittels Fotolack, c) Auffüllen der unmaskierten Bereiche mit Kleber, d) Lösen und Entfernen des Fotolacks

4.4.3.3 Mit durch Fotolack strukturierte Kleber

Da Fotolacke offensichtlich gut für kurzfristige Klebungen geeignet sind, wurde eine alternative Verwendung für den Zellenaufbau mittels Kleber untersucht. Dabei werden sie als Maske für andere Kleber verwendet. Das Problem von Epoxidharzklebern, ihn bei Strukturgrößen im Mikrometerbereich nur ungenügend bzw. gar nicht strukturieren zu können, kann damit überwunden werden. Die Möglichkeit, das BCB fotolithographisch zu strukturieren, soll auf diese Art und Weise indirekt auf jeden Kleber erweitert werden. Der prinzipielle Aufbau mit seinen Aufbauschritten ist in Abbildung 4.18 dargestellt.

Mit den herkömmlichen fotolithographischen Methoden wird hierbei die Maske für den zukünftigen Kanal, auf dem mit Elektroden und Isolationsschichten versehenen Substrat, erzeugt. Anschließend werden die beiden Substrate mit Hilfe des aufgetragenen Fotolacks verklebt. Danach sind alle später freien Bereiche im Sensor mit Fotolack gefüllt. Das restliche Volumen wird mit dem finalen Kleber aufgefüllt. Abschließend wird der Fotolack wieder vollständig herausgelöst.

In Vorversuchen wurden die einzelnen Herstellungsschritte auf Machbarkeit und

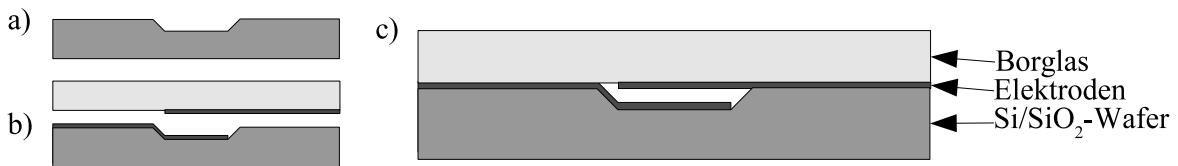


Abbildung 4.19: Halbleiteraufbau im Querschnitt mit prinzipiellen Aufbauschritten, a) Graben ätzen, b) Elektroden auf beiden Trägern aufbringen und c) beide Träger zusammenfügen.

Probleme überprüft. Als Fotolack kam AR-P 3230 zum Einsatz, welcher sich nach Herstellerangaben speziell als Klebelack eignet. Der finale Kleber sollte nicht großflächig aufgetragen, sondern mittels Kapillarwirkung zwischen den zwei Substrathälften deponiert werden. Daher kamen nur niedrigviskose Kleber in Betracht. Um die notwendige Beständigkeit der Kleber gegenüber dem Fotolackremover zu testen, wurden 3 Kleberproben dem Remover (AR300-70) für einige Tage ausgesetzt. Diese lange Einwirkdauer gegenüber den sonst üblichen 1 bis 10 Minuten ist notwendig, da der Remover im Sensor nur eine sehr geringe Angriffsfläche am Fotolack zur Verfügung hat. Nach weniger als einem Tag konnte ein Quellen aller Kleberproben beobachtet werden. Nach einem weiteren Tag ließen sich die Kleberproben mit der Pinzette leicht vom Substrat schieben. Prinzipiell kann Aceton oder Isopropanol alternativ zu dem Remover AR 300-70 zum Entfernen des Fotolacks eingesetzt werden. Jedoch hinterlassen beide immer einen Restfilm, welcher wiederum mit einem Remover entfernt werden muss. Somit bleibt das ursprüngliche Problem der Unverträglichkeit zwischen Kleber und Remover bestehen.

Um dieses Problem in den Griff zu bekommen, muss eine verträgliche Kleber/Remover Kombination gefunden werden. Dies wurde in Anbetracht erfolgversprechender Lösungen zurückgestellt.

4.4.4 Halbleiteraufbau 2 mit Graben

Um die Halbleitertechnik dennoch als Aufbautechnologie nutzen zu können, sie ist weit verbreitet, sehr präzise und gut reproduzierbar, wurde nach einer Lösung für das Bondproblem gesucht, auf welches das IPHT Jena stieß. Abhilfe schafft die Idee, den Kanal in den verwendeten Siliziumwafer hineinzutzen, anstatt ihn mit Hilfe von Siliziumdioxid aufzubauen. Dadurch ist keine dicke Siliziumdioxidschicht notwendig, wodurch die Bondspannung niedrig bleiben kann, und sich das Risiko auf Durchschläge vermindert. Der Aufbau mit den prinzipiellen Herstellungsschritten ist schematisch in Abbildung 4.19 dargestellt.

Für die Herstellung des gesamten Sensors in dieser Ausführung sind folgende Schritte notwendig:

1. Erzeugen des Grabens mit ca. 5 - 10 µm Tiefe und ansteigenden Kanten,
2. Aufbringen einer Isolationsschicht auf den Siliziumwafer,
3. Aufbringen der Elektroden auf beide Trägerhälften,
4. Vereinzeln der Wafer,

5. Erzeugen eines Durchbruchs in einem Träger zum Bulklösungsreservoir,
6. Verbinden der Träger zur Sensorzelle,
7. Anbringen des Bulklösungsreservoirs und
8. Aufbringen der Membran.

Kanal- und Elektrodenanordnung Die Anordnung der Elektroden und des Kanals orientiert sich an der Anordnung, welche dem IPHT Jena vorgegeben wurde (siehe Abbildung 4.15). Um später den Einfluss struktureller Parameter auf die elektrochemischen Verhältnisse oder auch Signalrauschen [41] im Sensor untersuchen zu können, ist eine Reihe von Variationen in Elektrodengröße, -abstand und -anzahl vorgenommen worden. Von 116 interessierenden Kombinationen wurden 18 Kombinationen, die jeweils mindestens einen Vergleich zueinander zulassen, ausgewählt und auf dem Layout für einen kompletten 100 mm Wafer untergebracht (Tabelle C.1). Da die Ausschussrate des Herstellungsprozesses unbekannt war, wurde immer nur dieser Satz an Kombinationen in den Masken umgesetzt, um eine möglichst hohe Ausbeute zu erzielen.

Die Masken wurden mit Hilfe von CadSoft Eagle erstellt und mit einem Fotoplotter auf transparente Folie übertragen, wie sie als Maske in der Leiterplattenherstellung verwendet wird. Die Maske 'Elektroden auf Silizium' ist wie alle anderen Masken der Übersichtlichkeit halber in Anhang C zu finden.

Die Zuleitungen zu den Elektroden weisen immer eine Mindestgesamtbreite von 300 μm auf. Dies ist den unvermeidlichen Spannungsabfällen aufgrund des Leiterwiderstandes geschuldet. Bei einer Leiterhöhe von 200 nm mit einem Höhenanteil von ca. 20% Titan und 80% Platin, einer Leiterlänge von 6,1 - 7,6 mm und spezifischen Leitwerten von $\sigma_{Pt} = 9,66 \mu\text{S}/\text{m}$ und $\sigma_{Ti} = 2,34 \mu\text{S}/\text{m}$ führt dies zu einem maximalen Widerstand von $15,4 \Omega$ pro Zuleitung. Erst bei einem Strom von 100 μA ergibt sich somit ein deutlich messbarer Spannungsabfall von 3 mV über den Hin- und Rückleitern. Dieser Spannungsabfall liegt jedoch noch unter den angestrebten Sensorspannungen von 50 - 300 mV und unter anderen elektrochemisch bedingten Spannungsabfällen [21, 42].

Die Kontaktpads der einzelnen Zuleitungen wurden mit einer Fläche von 2 mm x 1,5 mm großzügig ausgelegt und erlauben so die Wahl zwischen Kaltlöten und Kaltpressschweißen der Anschlussdrähte. Alle verwendeten Masken enthalten notwendige Marken zum Positionieren der Masken untereinander auf den Wafern. Marken für das Vereinzeln wurden derart in die Masken der Elektroden integriert, dass sie beim Sägen abgetragen werden und keine Gefahr für Kurzschlüsse bilden.

Tiefenätzen in Silizium Nicht nur um das anodische Flächenboden zur Verbindung der zwei Sensorhälften nutzen zu können, sondern auch um eine Grabenstruktur zu ermöglichen, wurde als Substrat Silizium gewählt. Unter Verwendung von Silizium mit einer <100> Kristallausrichtung kann mit Hilfe eines anisotropen Ätzmediums ein Graben mit geneigten Kanten erzeugt werden. [43–45] Dies ist notwendig, um später eine Verbindung zwischen den Elektroden im Graben und den Anschlusspads des Sensors herstellen zu können. Um eine gute Selektivität, eine homogene Ätzfront bei einer hohen Ätzrate zu ermöglichen, wurde auf das von Mihalcea et al. [46] beschriebene

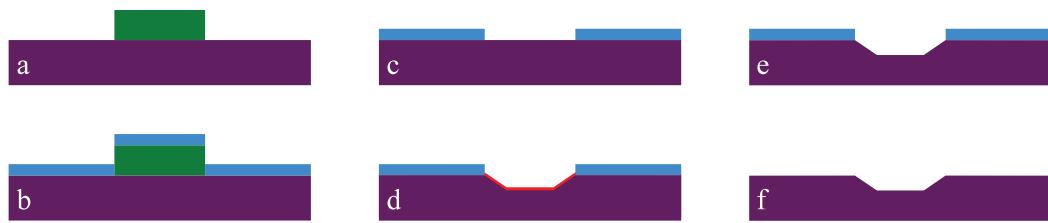


Abbildung 4.20: Technologische Schritte zum Erzeugen der Grabenstruktur durch nasschemisches Ätzen

Verfahren zum Ätzen von Silizium zurückgegriffen. Die Ätzlösung nach [46] weist eine gute Selektivität gegenüber Siliziumdioxid auf und ermöglicht spiegelglatte geätzte Oberflächen.

Die notwendigen Schritte zum Erzeugen der Grabenstrukturen sind in Abbildung 4.20 dargestellt.

Dabei sind:

- a: Fotolithographisches Erzeugen einer Lackmaske,
- b: Sputtern der SiO_2 -Maske durch Katodenerstreuung,
- c: Lift-Off der Maske,
- d: Nasschemisches Ätzen des Wafers,
- e: Wafer von Ätzrückständen befreien und
- f: Entfernen der SiO_2 -Maske.

Zum Ätzen wurden leicht p-dotierte, $<100>$ orientierte, runde 100 mm Siliziumwaffer ($18 \Omega/\text{cm}$, MSFG Frankfurt/Oder) mit 80 - 10 nm gesputterten SiO_2 -Masken einzeln in ein nahezu geschlossenes Gefäß mit auf 70 °C temperierter Ätzlösung gebracht. Das ausgasende NH_3 wurde aufgefangen und über einen Kondensator und einer Pumpe in die Lösung zurückgeleitet, um die Konzentration so stabil wie möglich zu halten. Da das Gefäß aus Sicherheitsgründen nicht luftdicht verschlossen war, stellt sich entsprechend in der Lösung ein neues Konzentrationsgleichgewicht ein und die Apparatur kann nicht als geschlossenes System betrachtet werden. Der pH-Wert wurde während des Ätzens beobachtet und schwankte lediglich zwischen 10,1 und 10,7 über die Dauer der einzelnen Ätzungen. Für jede Ätzung wurde ein neues Ätzbad angesetzt. Insgesamt wurden 4 verschiedene Lösungen im Ätzprozess verwendet (Tabelle 4.1).

Ablauf des gesamten Ätzvorgangs:

1. Erhitzen der Lösung (1) auf 70 °C
2. Zugeben der Lösung (2)
3. Wafer in Ätzlösung tauchen
4. Herausnehmen und Spülen des Wafers in Reinstwasser
5. Entfernen des Arsenfilmes vom Wafer in Lösung (3)

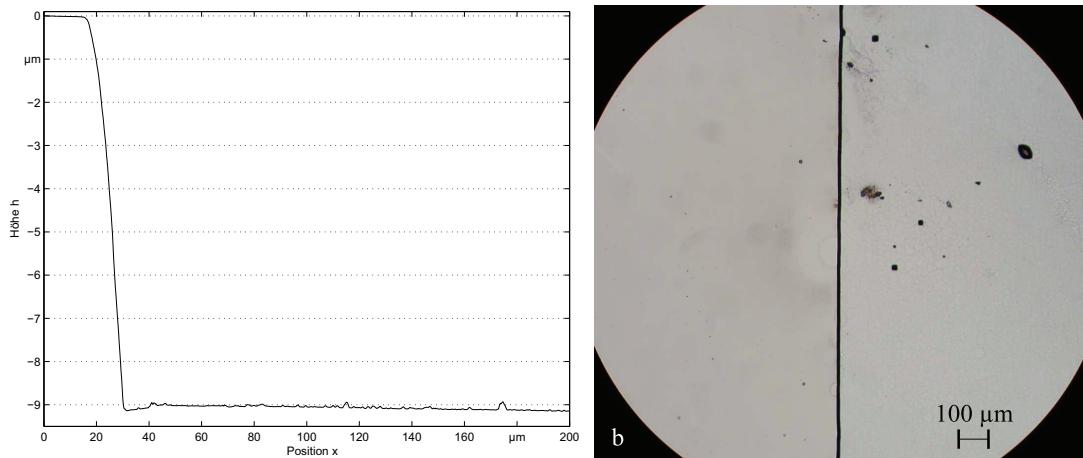


Abbildung 4.21: Profil einer geätzten Grabenstruktur nach 6 Minuten Ätzdauer (links) und Photographie einer Testätzung (b). Die rechte Fläche ist die geätzte Siliziumwaferoberfläche, die linke leicht dunklere Fläche ist das ungeätzte Silizium.

6. Spülen des Wafers in Reinstwasser
7. Entfernen der SiO_2 Maske in Lösung (4)
8. Spülen und finale Reinigung des Wafers

	Lösung (1)	Lösung (2)	Lösung (3)	Lösung (4)
Inhalt	AHW (20%)	0,5 M As_2O_3 in AHW (10%)	50 ml H_2SO_4 (48%) 3 ml H_2O_2 (30%) 47 ml H_2O	1 ml HF (20%) 4 ml NH_4F (40%) 6 ml H_2O
Menge pro Durchgang	250 ml	7,7 ml	100 ml über 4 Durchgänge	11 ml

Tabelle 4.1: Verwendete Lösungen für das Tiefenätzen in Silizium

Bei Testätzungen wurde festgestellt, dass die Ätzraten von 92 $\mu\text{m}/\text{h}$ und die erzielten Oberflächen denen aus [46] entsprechen (Abbildung 4.21). Aufgrund der extrem großflächigen Testätzung traten einige Fehlstellen auf, als dunkle Flecken in der Abbildung zu erkennen. Die Ätzdauer für einen Graben von 9 μm Tiefe wurde damit auf 6 Minuten bestimmt. Zusammen mit den noch hinzukommenden Isolationsschichten und Elektroden beträgt der, durch den Graben vorgegebene, finale Elektrodenabstand 8 μm bei Vernachlässigung einer Verbindungsschicht zwischen den Elektrodenträgern.

Erzeugen der Isolationsschicht Da alle Elektroden auf den Substraten untereinander isoliert sein sollen, ist eine Isolationsschicht auf dem Siliziumwafer notwendig. In der Regel werden dazu Schichten aus Siliziumdioxid, Siliziumnitrid, Siliziumoxinitrid oder Siliziumcarbid benutzt. Da die Möglichkeit zum anodischen Flächenboden offen stehen soll, fiel die Wahl auf Siliziumdioxid als Isolator. Eine gute Oxidqualität lässt sich mittels thermischer Oxidation erreichen, welche zusätzlich gute Aufwachsrate bietet. [31, 44, 47]

Wafer #	1	2	3	4
Soll	250 nm	300 nm	400 nm	500 nm
Ist	178 nm	262 nm	379 nm	498 nm

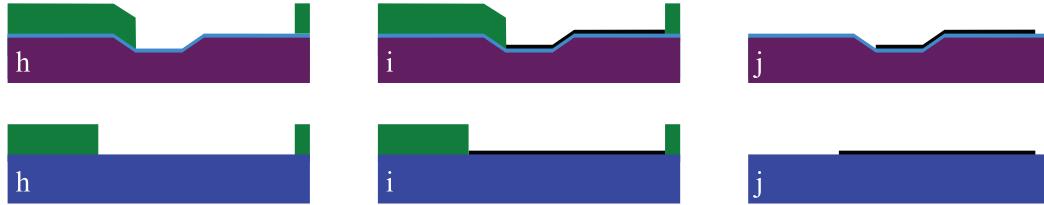
Tabelle 4.2: SiO_2 -Schichtdicken der Wafer von MSFG (April 2004)

Abbildung 4.22: Technologische Schritte zum Erzeugen der Elektroden durch Katodenzerstäuben (Sputtern) auf dem Silizium- und Pyrexwafer

Die Firma Microtechnology Services Frankfurt (Oder) GmbH (MSFG) übernahm diesen Schritt und erzeugte Schichtdicken von ca. 180 nm bis 500 nm. Mit der Variation der Schichtdicken sollten evtl. Probleme beim anodischen Flächenboden untersucht und umgangen werden. Die elektrische Isolation der später aufgetragenen Elektroden beträgt bei allen Schichtdicken größer $20 \text{ M}\Omega$ bei Spannungen bis 9 V.

Aufbringen der Elektroden auf die Träger Die Struktur der Elektroden wurde wie bereits erwähnt in ihren wesentlichen Parametern (Elektrodenabstand und Elektrodengröße) variiert. Die prinzipielle Anordnung ist ihnen jedoch allen gemein und ist in Abbildung 4.23 an einem Beispiel dargestellt.

Als Elektrodenmaterial wurde Platin gewählt, da es vom elektrochemischen Standpunkt optimaler ist als Gold. Als Verfahren zum Aufbringen der Elektroden kommt das Katodenzerstäuben bzw. Sputtern zum Einsatz. Da Platin, wie viele Metalle, eine schlechte Haftung auf SiO_2 aufweist, wird Titan als Haftvermittler eingesetzt. [44, 48] Das heißt, es wird zuerst Titan auf den Wafer gesputtert und anschließend Platin. Chrom als gängiger Haftvermittler [49] kann aufgrund seiner chemischen Eigenschaften nicht eingesetzt werden. Als Maske wird ein herkömmlicher Lift-Off Fotolack (AR-P 5350) mit einer Schichtdicke von 1,2 μm benutzt.

In Abbildung 4.22 sind die Schritte zur Herstellung der Elektroden dargestellt:

h: Fotolithographisches Erzeugen einer Lackmaske,

i: Sputtern der Elektroden durch Kathodenzerstäubung und

j: Lift-Off der Maske.

Es wurden Elektroden auf dem Siliziumträger als auch auf dem Pyrexträger hergestellt. Beide verfügen über die gleichen Elektroden, bis auf die Gegenelektrode, welche nur auf dem Siliziumträger implementiert wird.

Vereinzeln der Wafer Da mehrere Sensorhälften auf einem Wafer platziert sind, müssen die Wafer vereinzelt werden. Es ist nicht möglich, die Silizium- und Pyrexwafer in einem Stück miteinander zu verbinden und anschließend zu vereinzeln, da dann die

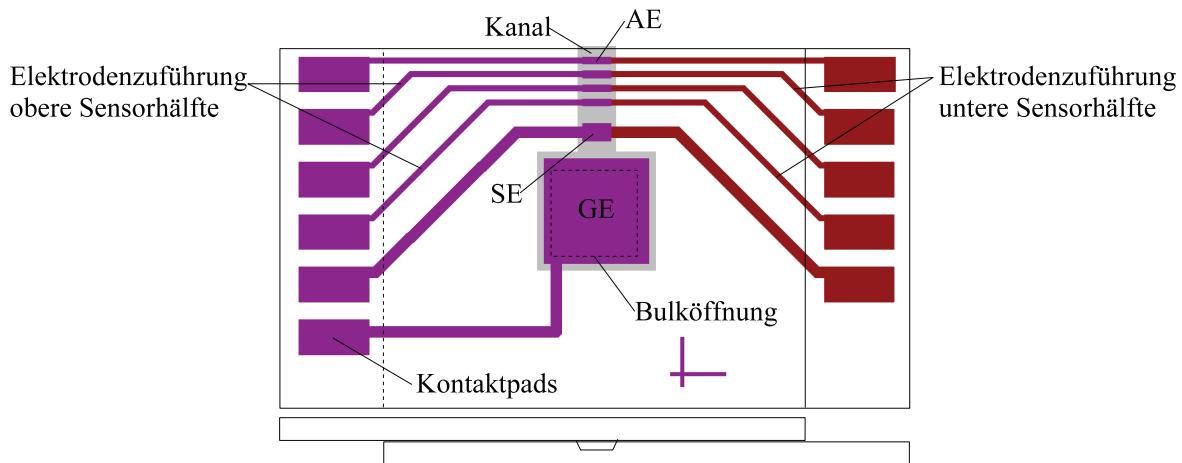


Abbildung 4.23: Anordnung der Elektroden, des Kanals und der Öffnung zum Sensorbulk in Draufsicht und Querschnitt am Beispiel von AQ34 (siehe Tabelle C.1)

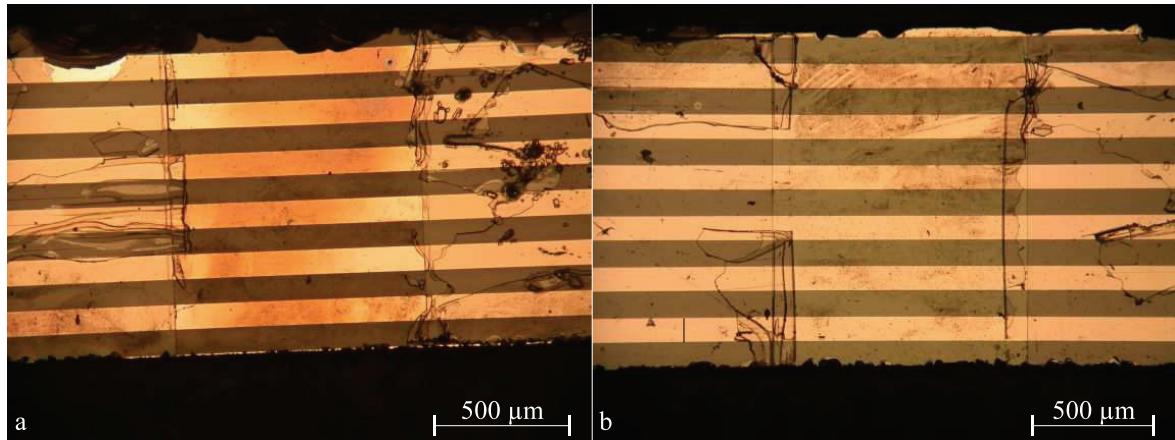


Abbildung 4.24: a) Silizium- und b) Pyrexstreifen nach dem Sägen. Die obere Kante stammt vom Sägen beim IPHT Jena die untere Kante stammt vom Sägen in Rostock

Kontaktpads der Elektroden nicht mehr zugänglich sind. Daher werden die Sensorhälften später versetzt zusammengefügt. Zunächst sollten die Wafer in Streifen und nach dem Verbinden zu den einzelnen Sensoren vereinzelt werden, wobei dieser zweite Vereinzelungsschritt die Kanäle offen legt. Da das anodische Flächenboden jedoch mit den vorhandenen Anlagen nicht mit ganzen Streifen möglich ist, wurden die Wafer in einem Schritt komplett vereinzelt.

Zum Vereinzeln wurde eine herkömmliche Chipsäge (DAD 320, disco automatic dicing saw) mit Sägeblättern (P1A851 / 56 x 0.15 x 40) entsprechend für Glas und Silizium bei mittleren Vorschubgeschwindigkeiten (1,5 mm/s) benutzt. Diese Arbeiten wurden vom Physikalischem Institut der Universität Rostock durchgeführt. Abbildung 4.24 zeigt erzielte Schnittqualitäten an Silizium und Pyrex. Die Qualität der Schnittkanten ist hinsichtlich der späteren Sensoröffnung wichtig. Sie sollte keine Ausbrüche in der Größenordnung der Sensoröffnung (ca. 10 µm x 1000 µm) aufweisen.

Erzeugen eines Durchbruchs Zum Betrieb des Sensors ist ein mehrere Milliliter großes Reservoir notwendig. Ein Anschluss an dieses Reservoir wird mit Hilfe eines

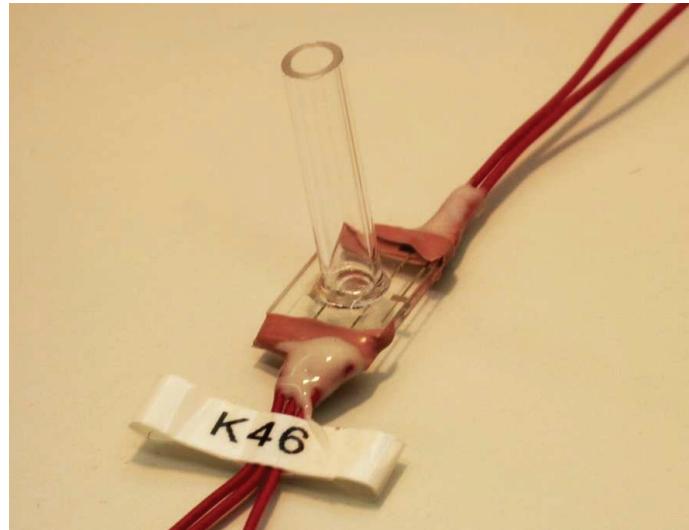


Abbildung 4.25: Ein bis auf die Membran vollständig zusammengesetzter Sensor in Dünnschichttechnik auf Glas, einer Parallelentwicklung zu der Pyrex-Silizium Variante.

Durchbruchs durch das Pyrexsubstrat geschaffen. Da ein mechanisches Verfahren als einfacher eingeschätzt wird, erfolgt der Durchbruch durch das weitaus weniger spröde Pyrexsubstrat.

Der Durchbruch wurde direkt über der Gegenelektrode durch das Pyrex geschliffen. Dazu kam ein Zahnbohrer mit einem Diamanthohlzylinderwerkzeug zum Einsatz. Der Bohrer arbeitet bei Umdrehungszahlen von ca. 100.000 U/min unter Last und ist damit gut geeignet.

Die Durchbrüche sind stark ausgesplittert, was jedoch keinen Einfluss auf die Funktionsweise oder die weiteren Herstellungsschritte des Sensors hat.

Verbinden der Träger zur Sensorzelle Zum Verbinden der Träger zum vollständigen Sensor kommen zwei Technologien zum Einsatz. Da die Träger aus Silizium bzw. Pyrex bestehen, können sie mittels anodischem Flächenbondens verbunden werden. Eine weitere Möglichkeit ergab sich aus dem Kleben unter Nutzung der Kapillarität, womit unter anderem Sensoren vollständig aus Glas aufgebaut werden konnten. Beide Verfahren und ihre Konsequenzen werden anschließend in je einem Unterkapitel dargestellt.

Anbringen des Bulklösungsreservoirs Als Bulklösungsreservoir wurde zunächst ein kurzes Stück Glasrohr mittig um den Durchbruch im Pyrex geklebt (Abbildung 4.25). Das Glasrohr ist an beiden Enden plan geschliffen und kann z.B. mit Hilfe eines Stopfens verschlossen werden. Verwendet wurden Glasrohre mit einem Außendurchmesser von ca. 5 mm, geklebt wurde mit dem Zweikomponentenkleber UHU endfest 300 plus. Der Kleber wurde bei 70 - 100°C für etwa 45 min ausgehärtet.

Aufbringen der Membran Das Aufbringen der Membran hängt stark von deren Material ab, welches wiederum vom Analyten und der Sensorumgebung (Fließsystem, wässriges Medium/Gasmedium) vorgegeben wird. Daher soll keine allgemeine Vorgehensweise angegeben werden. Beispielhaft wurde für die Nutzung als Schwefelwasserstoffsensor (H_2S) eine Silikonmembran auf der Sensoröffnung befestigt.

Das Füllen des Kanals mit einem Feststoff und anschließendes Bestreichen mit

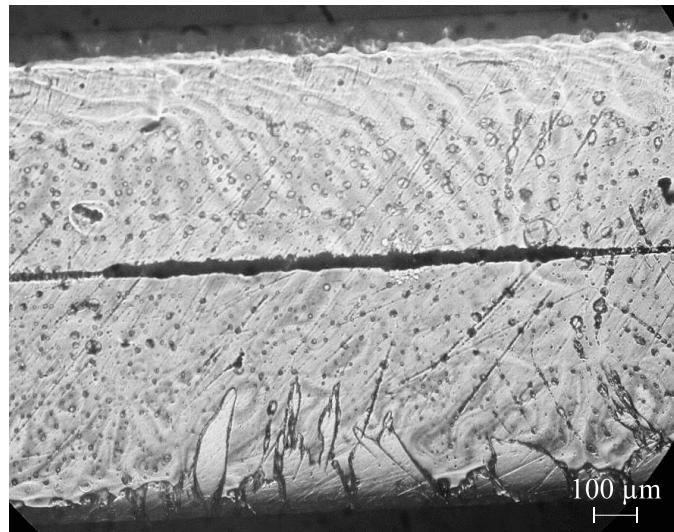


Abbildung 4.26: Silikonmembran auf Sensoröffnung

Silikon führte zu keinen brauchbaren Ergebnissen. Das Deponieren eines Tropfens von in Toluol gelöstem Silikon auf der gefüllten Öffnung mit anschließendem Verdampfen (bei Raumtemperatur) des Toluols, erzeugte eine brauchbare Membran mit kleiner 100 μm Schichtdicke. Diese Membranen besaßen jedoch eine ausgesprochen schlechte Haftung, so dass sie nicht in wässrigen Medien eingesetzt werden konnten.

Eine genügend dünne ($< 100 \mu\text{m}$) und gut haftende Membran wurde durch Aufstreichen von Silikon (Silikonpolymer, Lugato, mit Acetatvernetzer) erhalten (Abbildung 4.26). Der Kanal wurde dabei mit Argon durchspült, was zu einem leichten Überdruck im Kanal führte und so das Silikon am Eindringen in den Kanal hinderte. Die Membran wurde anschließend 24 h in möglichst staubfreier Umgebung (abgeschlossenes Glasgefäß) ausgehärtet. Die Membran hielt dem Fließsystem stand, in welches der Sensor für weitere elektrochemische Untersuchungen eingebettet wurde. Die Dichtheit wurde auf elektrochemischem Weg festgestellt, indem der Widerstand der Membran bestimmt wurde.

4.4.5 Anodisches Flächenbonden als Verbindungstechnologie

Das anodische Flächenbonden bietet sich für die Herstellung des Sensors an, da es ein einfaches Verfahren darstellt, welches nicht mit teilweise undefinierten Klebeschichten einhergeht und eine feste Verbindung herstellt. Weiterhin hat es sich zu einem Standardverfahren in der Halbleitertechnik entwickelt. [44, 50]

Prinzipiell ist es nicht möglich den gesamten Wafer zu bonden, da die Kontakt-pads dann nicht mehr zugänglich sind. Daher können nur Streifen oder einzelne Träger gebondet werden. Aufgrund der verfügbaren Anlagentechnik wurde letzterer Weg beschritten. Das Bonden erfolgte auf einem Laboraufbau (kein Reinraum), bestehend aus einer herkömmlichen Heizplatte (bis 500 °C) und einem Hochspannungsgenerator (bis 1,5 kV), Abbildung 4.27. [49, 51]

Das Bonden lief wie folgt ab:

1. Entfettung, Reinigung der Träger im Ultraschallbad,

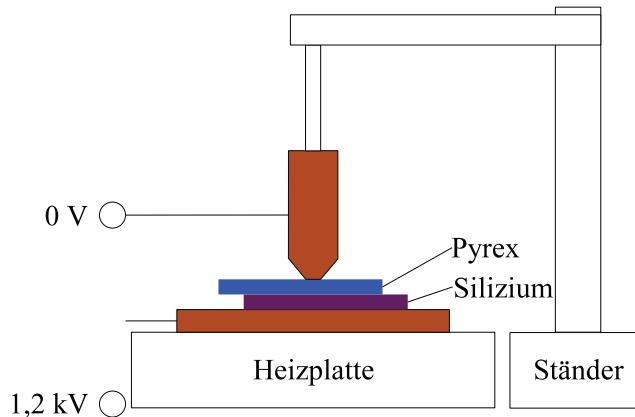


Abbildung 4.27: Laboraufbau zum anodischen Flächenbonden

2. Positionieren von Silizium- und Pyrexträger auf der aufgeheizten Heizplatte,
3. Anlegen der Bondspannung,
4. Abkühlen auf Raumtemperatur durch Abschalten der Heizplatte,
5. Abschalten der Bondspannung.

Da das Silizium mit einer Siliziumdioxidschicht bedeckt ist, wurden die Prozessparameter anhand von Vorversuchen geklärt. Dabei stellte sich heraus, dass bei einer SiO_2 -Schichtdicke von 500 nm das Bonden mit dem verwendeten Aufbau nicht mehr möglich ist. Die elektrische Isolation durch das SiO_2 ist jedoch bereits bei Schichtdicken von 179 nm mit mehr als $20 \text{ M}\Omega$ ausreichend. Die besten Ergebnisse wurden bei einer Heizplattentemperatur von 450°C und einer Bondspannung von 1.2 kV erzielt. Die Bondzeit inklusive der Abkühlzeit betrug 20 Minuten.

Bei der anschließenden elektrischen Prüfung der Sensoren wurde festgestellt, dass mehr als 50% aller Elektroden Kurzschlüsse oder niederohmige Verbindungen von ca. $40 \text{ k}\Omega$ bis $1 \text{ M}\Omega$ untereinander aufwiesen. Eine Variation der Bondparameter brachte keine Verbesserung. Da das Pyrex durchsichtig ist, war ersichtlich, dass keine direkten Kontakte zwischen verschiedenen Elektroden oder ihren Zuleitungen bestanden. Die Vermutung lag daher nahe, dass die beim Bonden auftretenden Anziehungskräfte die über den Träger aufragenden Elektroden und Zuleitungen die SiO_2 -Schichten punktuell mechanisch zerstört haben (Abbildung 4.28). Diese Brüche sind verstärkt an Strukturkanten, wie dem Graben und den Trägerrändern, zu vermuten. Ein weiteres Indiz für diese Vermutung liefern die Newtonschen Ringe an den Rändern von Elektroden und deren Zuleitungen. An ihnen ist zu erkennen, dass der Luftkeil zwischen Pyrex- und Siliziumträger, bedingt durch die Höhe der Zuleitungen, an den Strukturkanten kleiner werden. Da die Zuleitungen jedoch nicht breiter werden, z.B. durch Verformung aufgrund des hohen Druckes, bleibt ihnen als einzige Ausbreitungsrichtung der Weg in das Pyrex und das Silizium bzw. das Siliziumdioxid (Abbildung 4.28b).

Zur Behebung dieses Problems wurden alle Zuleitungen und Kontaktspuren ebenfalls in Gräben verlegt. Dazu wurde im Ätzschritt die Maske auf die entsprechenden Bereiche erweitert (Maskensatz FLE_4). Beim Bonden dieser Strukturen traten keine

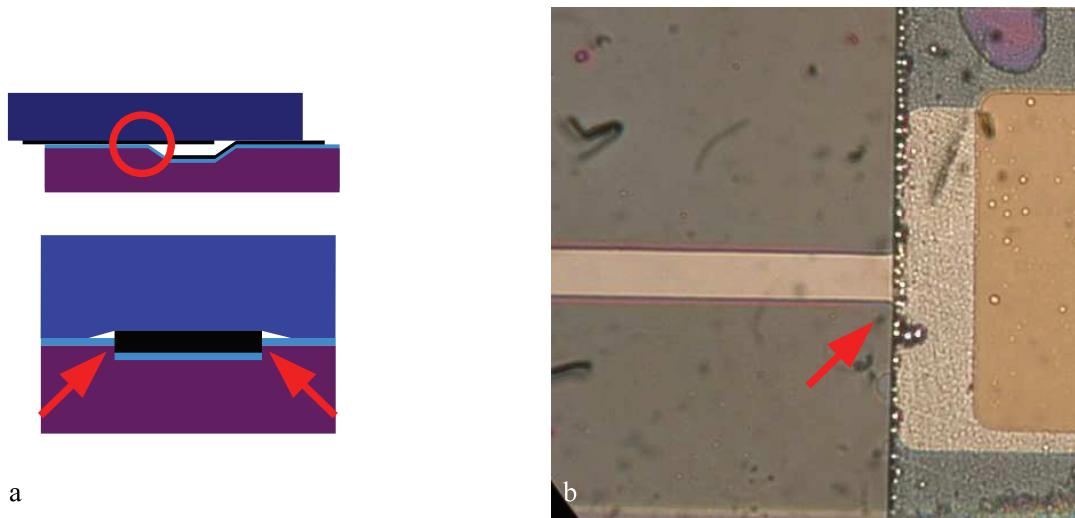


Abbildung 4.28: Position des vermuteten Bruchs der SiO_2 -Schicht beim Bonden. a) schematische Darstellung der Position und Detailzeichnung einer Zuleitung zwischen Pyrex- und Siliziumträger, b) Foto einer solchen Stelle, bei der die Abnahme der Newtonschen Ringe beobachtbar ist

Kurzschlüsse zwischen Elektroden untereinander oder zwischen Elektroden und Silizium auf. Zur weiteren Verifikation wurden einige Pyrexträger beim Bonden mit auf dem neu geätzten Siliziumträgern so versetzt, dass die Zuleitungen auf ihm wieder über Strukturkanten verliefen. Wie erwartet traten dann wiederum Kurzschlüsse auf, jedoch nur zwischen Elektroden auf dem Pyrexträger, so dass die Ursache der Kurzschlüsse einwandfrei auf die Zerstörung der SiO_2 -Schichten an den Strukturkanten zurückgeführt werden konnten.

Die entstandenen Nebenkanäle entlang den Zuleitungen bilden ein Leck für die Flüssigkeiten im Inneren des Sensors und mussten daher abgedichtet werden. Dazu wurden verschiedene niedrigviskose Kleber untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Kapillarität so groß ist, dass der Kanal um die Arbeitselektroden teilweise oder vollständig mit Kleber zulief. Daher wurde auf die Füllung der Nebenkanäle verzichtet und lediglich deren Ausgänge mit hochviskosem Kleber (N10) versiegelt.

Zur Erhöhung der Ausbeute beim Bonden wurde die SiO_2 -Isolationsschicht in den nicht notwendigen Bereichen abgeätzt. Dies erwies sich trotz des dadurch eingeführten Höhenunterschiedes auf der Ebene auf der gebondet wird als vorteilhaft, da die Festigkeit der Verbindung drastisch anstieg und die Ausbeute des Bondprozesses auf 100% anstieg.

Ätzlösung für SiO_2
1,8% HF
14% NH_4F

Tabelle 4.3: Verwendete Lösung für das Ätzen von Siliziumdioxid

Bis zu 200 V niedrigere Bondspannungen sind durch diesen Schritt möglich ge-

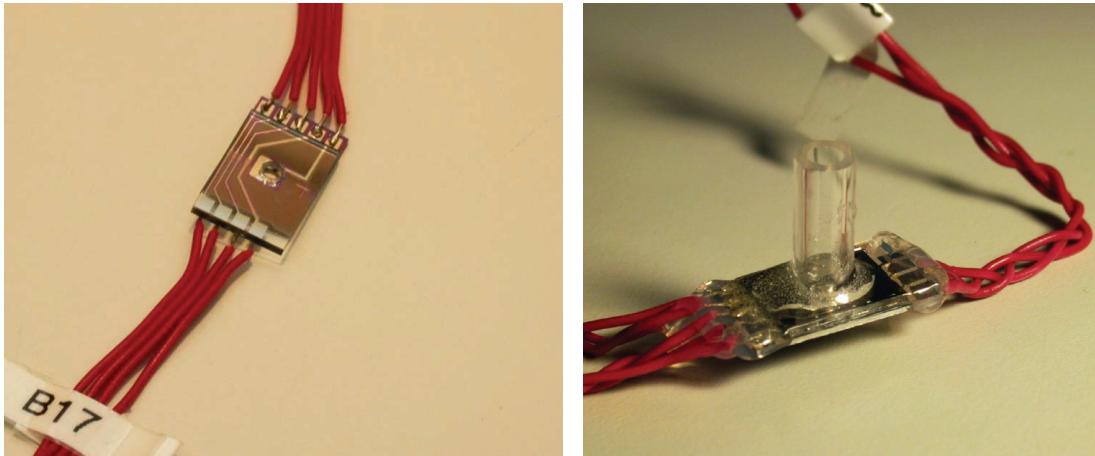


Abbildung 4.29: Gebondeter Sensor mit (rechts) und ohne Bulklösungsreservoir (links), beides Sensor B17

worden, so dass die neue Bondspannung für derart freigeätzte Träger nur noch 1 kV betrug.

4.4.6 Kleben als Verbindungstechnologie / Aufbau in Glas

Aufgrund der Probleme mit Kurzschlüssen beim anodischen Flächenboden wurde das Kleben erneut als alternative Verbindungstechnologie untersucht. Diesmal wurde jedoch der Bondschnitt direkt ersetzt, d.h., der Sensorsaufbau für das anodische Flächenboden wurde komplett übernommen. Der Kleber sollte durch die Kapillarität zwischen die zwei zusammengepressten Silizium- bzw. Pyrexträger laufen und dort aushärten.

Dazu wurden die Träger (Maskensatz FLE_3) wie für das Bonden gereinigt, zueinander positioniert und in eine Reagenzglasklammer gelegt, so dass ein leichter Druck auf sie ausgeübt wird. Anschließend wurde am Rand der Träger niedrigviskoser Kleber aufgetragen, welcher sofort zwischen die Träger lief. Dabei stellten die Kanten des in Silizium geätzten Grabens eine ausreichende Fließbarriere für den Kleber dar, sofern dieser nicht mehr am Trägerrand weiter zugegeben wurde.

Als Kleber kamen Cyanacrylat, Silikonkleber (Elastosil E43 und N10) und UV-härtender Epoxy (Panacol Vitralit 1605) zum Einsatz. Letztere mussten teilweise mittels UV-Bestrahlung ausgehärtet werden und ermöglichen eine evtl. notwendige Neupositionierung der Träger zueinander oder das Entfernen des Klebers, sollte dieser in den Kanal vorgedrungen sein. Das Cyanacrylat konnte jedoch trotz seiner geringen Viskosität nicht erfolgreich verwendet werden, da die Aushärtezeit mit bis zu 10 Sekunden zu kurz ist, um in den Spalt zu fließen. Beide Elastosil Kleber erweisen sich als sehr stabil und haltbar, jedoch ist ihre Viskosität nicht gering genug, um den gesamten zu klebenden Raum zwischen den beiden Trägern mittels Kapillarität zu füllen.

Erfolgreiche Klebungen wurden mit dem UV-härtenden Kleber Panacol Vitralit 1605 durchgeführt. Dieser Kleber zeigt gute Fließeigenschaften, Stabilität und Haltbarkeit. Er wurde bei UV-A Licht und anschließend im Trockenofen bei 105°C ausgehärtet.

Das Kontaktieren der Kontaktpads auf den Trägern mit Anschlussdrähten erfolgte nach dem anodischen Flächenboden. Beim Verbinden durch Kleben der Träger musste

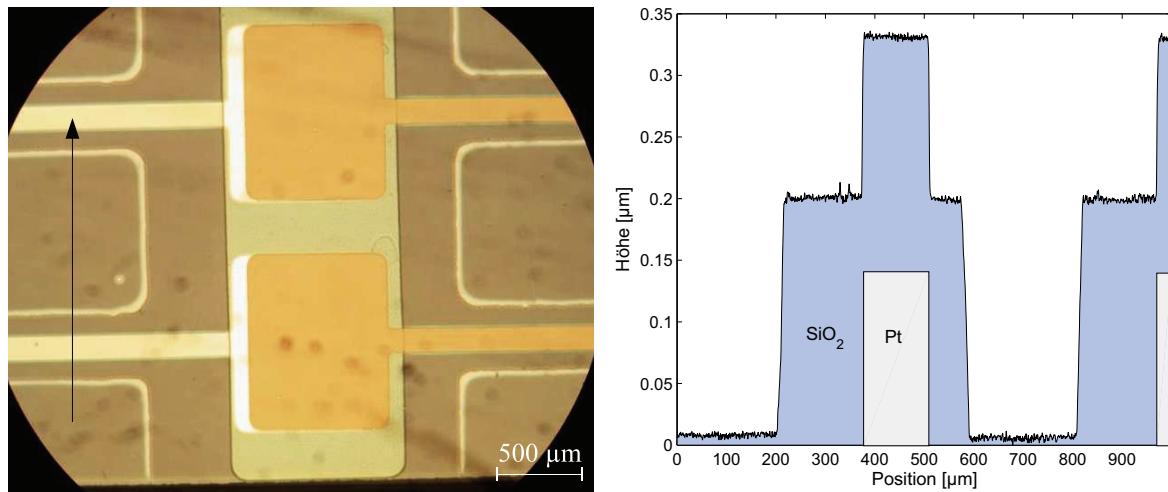


Abbildung 4.30: Kanalbereich eines gebondeten Sensors (Maskensatz FLE_3, 190 nm SiO₂) mit von SiO₂ frei geätzten Bereichen (links) und Profilscan über freigeätzte Bereiche, vorhandene Siliziumdioxidschicht und Platinzuleitung (rechts, Scan entspricht Pfeilposition und Richtung)

dies jedoch vor dem Verbinden erfolgen, da Kleber in der Regel nicht temperaturstabil bis zu den üblichen Löttemperaturen von > 270°C sind.

Tiefenätzen in Glas Mit dem Kleben als alternative Verbindungstechnologie ist es nicht zwingend notwendig Silizium oder Pyrex als Trägermaterial einzusetzen, sofern ein anderes gut strukturierbares Material vorhanden ist. Ein solches Material ist herkömmliches Glas. Glas lässt sich ebenfalls strukturieren und kleben. Die Verwendung von Glas ändert den prinzipiellen Aufbau nicht, jedoch wird die Isolationsschicht überflüssig, da Glas bei Raumtemperatur nicht elektrisch leitend ist. Weiterhin wird zum Ätzen des Grabens in Glas (Menzel-Gläser, 4“, 0,5 - 0,6 mm Dicke) eine andere Ätzlösung benutzt:

Ätzlösung für Glas

10% HF (5 mol/l)
13,6% NH ₄ F (3,7 mol/l)
1,95% HNO ₃ F (0,3 mol/l)
1,92% H ₂ SO ₄ F (0,2 mol/l)

Tabelle 4.4: Verwendete Lösung für das Tiefenätzen von Glas

Da SiO₂ als Maske nicht möglich ist und Metalle aufgrund der Kontamination nicht in Frage kommen, wurde ein Fotolack als Maskenmaterial benutzt (Maskensatz FLE_3). Fotolacke sind in der Regel beständig gegenüber Flußsäure, letztere kann jedoch durch sie hindurch diffundieren und durch Anätzen des Glases unter der Maske deren Halt verringern und sie so komplett abheben. Daher wurde ein Dickschichtlack (AZ 4562, > 20 μm) in Kombination mit einem Haftvermittler (TI Prime) verwendet. Diese Kombination erlaubte laut Hersteller ein Ätzen für bis zu 12 Minuten in der angegebenen Lösung [?]. Bei Ätzraten von 0,78 - 0,85 μm/min reicht die Zeit

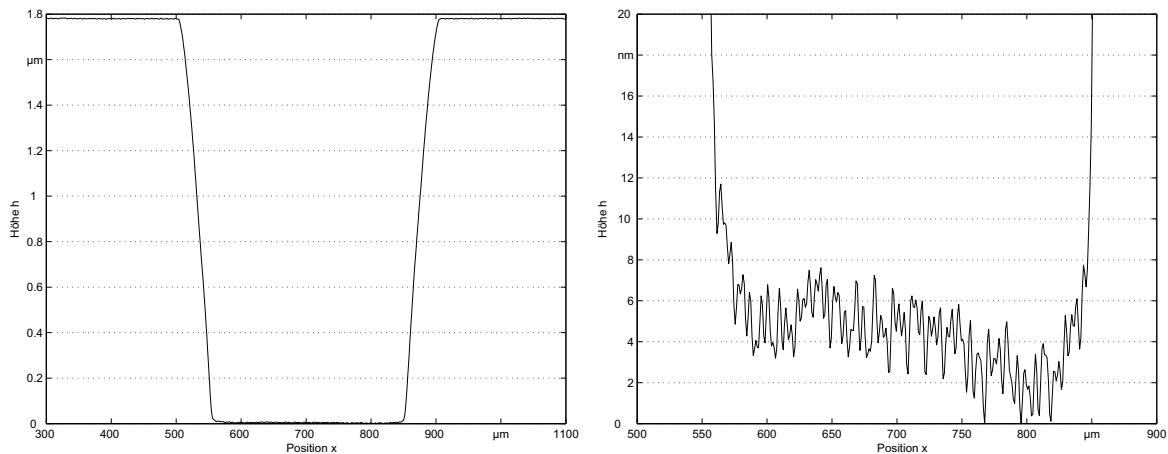


Abbildung 4.31: Ätzung in Glas **links:** Gesamtprofil einer Teststruktur neben dem Sensorkanal, **rechts:** der Grabenboden in höherem Detail. Die Grabenkanten sind abgeflacht und der Grabenboden weist minimale Höhenunterschiede im Nanometerbereich auf.

für Grabentiefen von 5 μm . Mit einer Kleberschichtdicke von 1 - 4 μm , welche an den vorangegangenen Klebungen mit Silizium- und Pyrexträgern gemessen wurden, ergibt sich eine Kanalhöhe bzw. Elektrodenabstand von 6 - 9 μm . Die Qualität der Ätzung, bewertet an flachen Kanten zwischen geätzten und ungeätzten Bereichen und der Oberflächenplanarität, ist sehr gut, wie in Abbildung 4.31 zu sehen.

Das Kleben erfolgte wie bereits beschrieben mit Panacol Vitralit 1605 und lieferte insgesamt gute Ergebnisse, obwohl einige wenige Klebungen sich aus ungeklärten Gründen nach mehreren Tagen ganzflächig lösten. Da die Klebung lediglich als Laborvariante gedacht sein kann, wurde dieses Problem nicht weiter untersucht. Die Kleberschichtdicke betrug wie erwartet ebenfalls 1 - 2 μm , gemessen anhand von Schliffen.

Planschleifen der Sensoröffnung An den geklebten Sensoren wurde der Versuch unternommen, die Sensoröffnung plan zu schleifen, um so bessere Voraussetzungen für das Aufbringen und den Halt der Membran zu schaffen. Dazu wurde der Kanal mit Wasser durchspült, während die Fläche mit der Sensoröffnung nass geschliffen wurde (Schleifpapier P1000, P2500). Der Kanal konnte so erfolgreich frei von Abrieb gehalten werden. Ein Mindestabstand von 30 - 50 μm zwischen Sensoröffnung und den ersten Arbeitselektronen im Kanal wurde eingehalten. Das Schleifen erzeugte die gewünschte plane Oberfläche, ohne weitere Ausbrüche an der Sensoröffnung zu hinterlassen (Abbildung 4.26).

4.4.7 Ergebnisse mit den Dünnschichtaufbauten

4.4.7.1 Erfüllung der strukturellen Anforderungen

Mit den Dünnschichtaufbauten Halbleiterzelle 2 in Silizium/Pyrex und Glas/Glas konnten Sensoren aufgebaut werden, die den gestellten strukturellen Anforderungen entsprechen.

Sie verfügen mit dem Kanal über einen ungeteilten Sensorraum, der via Durchbruch

in den Sensorbulk mündet (Anforderung № S1³). Weiterhin verfügen sie über zwei oder mehr Arbeitselektroden, einer Gegenelektrode und zwei Schutzelektroden (№ S2, S3, S4). Die Öffnung für den Analyteintritt ist membranbedeckt (№ S5) und entspricht mit den Maßen 10 µm x 1 mm in mindestens einer Dimension den Anforderungen eines Mikrosensors mit geringeren Zehrungseffekten als Makrosensoren (№ S6). Pyrex, Silizium/Siliziumdioxid, Glas und Epoxy sind alles chemisch beständige Materialien, weshalb sie in großem Umfang auch in anderen chemischen Sensoren eingesetzt werden (№ S7) [29, 49, 52]. Aufgrund der Genauigkeit im Nanometerbereich wird mit Hilfe der Halbleitertechnik ein sehr gut reproduzierbarer und definierbarer Elektrodenabstand erreicht. Das anodische Flächenbonden erweist sich dabei gegenüber dem Kleben als die optimalere Verbindungstechnologie, da sie keine nennenswerten Toleranzen dem Elektrodenabstand hinzufügt. Des Weiteren ist die Zahl der unterschiedlichen verwendeten Materialien geringer. Der Aufbau erfüllt somit alle der 7 eingangs gestellten strukturellen Anforderungen der redoxcyclischen Methode.

4.4.7.2 Vergleich der Dünnschichtaufbauten in Silizium und Glas

Ein kleiner noch vorhandener Nachteil beider Varianten des Halbleiteraufbaus 2 ist die Sensoröffnung. Da beim Vereinzeln durch Sägen oder Brechen Ausbrüche entstehen, läuft der Sensor Gefahr durch Vergrößerung der Sensoröffnung seine Mikrosensoreigenschaften einzubüßen. Dies kann jedoch durch gezieltes Optimieren des Verfahrens zum Vereinzeln verbessert werden. Möglichkeiten dazu stellen das Vereinzeln nach dem Verbinden der Träger, das Schleifen oder Polieren der Sensoröffnung, das Befüllen des Kanals vor dem Bearbeiten oder die Platzierung der Sensoröffnung für den Analyteintritt auf einen der Träger dar.

Das Planschleifen der Sensoröffnung wurde am geklebten Aufbau in Glas bereits mit guten Ergebnissen durchgeführt. Der dabei eingehaltene Mindestabstand ist notwendig, damit dem Analyt beim Eindringen in den Sensor Raum bzw. Zeit zum Reagieren mit dem Redoxmediator bleibt. Dies soll ein Vordringen des Analyten zu den Arbeitselektroden verhindern, da dieser sonst an ihnen anstatt mit dem Redoxmediator reagiert, was wiederum zur Folge hat, dass die Elektroden unter Umständen dadurch passiviert werden. [26]

Elektrodenabstand Besonders vorteilhaft am gebondeten Aufbau ist der resultierende genau einstellbare und reproduzierbare Elektrodenabstand. Dies ist dem Umstand zu schulden, dass hier keine zusätzliche Verbindungsschicht wie bei der Klebung eingeführt wird.

Parallelität der Elektroden Beide Aufbauten gewährleisten eine sehr gute Parallelität der Elektroden, vorausgesetzt die verwendeten Träger sind plan. Selbst die Klebeschicht führt im schlechtesten Fall (0 - 2 µm Dickeunterschied auf 12 mm Breite der effektiven Klebefläche) lediglich zu einer Abweichung von 1/6 µm auf die Breite des Kanals von 1 mm. Trotz umgekehrt proportionalem Zusammenhang zwischen Elektrodenabstand und Messstrom ist der resultierende Fehler kleiner 1%.

Verunreinigungen Ein weiterer Vorteil der gebondeten Version ist, dass kein Kleber im Sensorinnenraum vorhanden ist, welcher mit dem Elektrolyten, Redoxmediator oder Analyten interagieren kann oder über der Zeit Stoffe abscheidet. Dies hilft,

³Übersicht aller Anforderung auf Seite 17

Querempfindlichkeiten und Grundstrom des Sensors zu minimieren.

Passivierung der Elektroden Ein Problem beim anodischen Flächenboden ist die Passivierung der Elektrodoberfläche durch die hohe Spannung beim Bonden. Dieser Effekt ist bekannt und wurde des öfteren anhand der dadurch bedingt niedrigeren Messströme beobachtet. [29] Ob und wie stark bei den vorhandenen Aufbauten diese Form der Passivierung auftrat, konnte noch nicht überprüft werden, da noch keine vollständig vergleichbaren Sensoren sowohl in gebondeter Version als auch in geklebter Version aufgebaut werden konnten, bedingt durch Ausbeute und Bestimmung der effektiven Kanalhöhe in Glasauflauf durch zerstörende Messung (Schliff).

4.4.7.3 Elektrochemische Messungen

Alle elektrochemischen Messungen wurden von Björn Spilker durchgeführt. Nähere Ergebnisse sind in [32] nachzulesen.

Mit dem Halbleiteraufbau 2 in gebondeter und geklebter Version waren reproduzierbare elektrochemische Messungen möglich. Sowohl das redoxcyclische Messen, die Initialisierung und das amperometrische Messen sind mit den Sensoren realisiert worden. In Abbildung 4.32 und 4.33 sind beispielhaft Messkurven ohne Analyteintritt in zwei gebundete Sensoren dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass die Kurven beider Sensoren dem gleichen prinzipiellen Verlauf folgen. Weiterhin wird deutlich, dass der Anfangszustand, bedingt durch Einstellen eines Gleichgewichts zwischen den Arbeits-elektroden, in kurzer Zeit erreicht wird. Eine Optimierung hin zu den angestrebten Messzykluszeiten kann offensichtlich durch Veränderung der wirksamen Elektrodenspannungen erreicht werden. Bei Elektrodenpotentialen ab 500 mV abwärts sind leicht steigende Stromkurven zu beobachten. Diese sind hauptsächlich auf Verunreinigungen und Ungenauigkeiten in der Geometrie zurückzuführen und werden in Kapitel 5 näher betrachtet.

In Abbildung 4.34 ist das Stromsignal eines auf Schwefelwasserstoff sensitiven Sensors aufgetragen. Es handelt sich dabei um einen geklebten Sensor. Hier ist der klassische erwartete Stromsignalverlauf zu beobachten, die Rampe. Der Vergleich zwischen Betrieb mit und ohne Analyt zeigt deutlich, dass das Redoxcycling in Abhängigkeit des Analyten stattfindet. Dies geht aus dem signifikant größeren Anstieg der Kurve hervor. Der Anstieg im Betrieb ohne Analyt ist auf die gleichen Fehlerquellen zurückzuführen.

Weitere elektrochemische Untersuchungen zeigten, dass die unvollständige Füllung der Nebenkanäle eine ernst zu nehmende Störung im Messsignal verursachen. Eine Behebung dessen stellt sich jedoch durch großtechnische Fertigung ein, worauf im nächsten Abschnitt eingegangen wird.

Der Halbleiteraufbau 2 ist somit ein geeigneter Aufbau für das redoxcyclische Messverfahren. Es konnte sowohl das Redoxcycling erneut bestätigt, als auch zwei brauchbare Herstellungsmöglichkeiten für redoxcyclische Sensoren gefunden werden. Ein besonderes Merkmal des Aufbaus ist die Verwendung von nur einer Struktur im Mikrometerbereich, der Grabentiefe, um die Mikrosensoreigenschaften für den Sensor zu erreichen. Alle anderen Strukturen liegen im makroskopischem Bereich und erfordern keinen erhöhten oder besonderen Herstellungsaufwand.

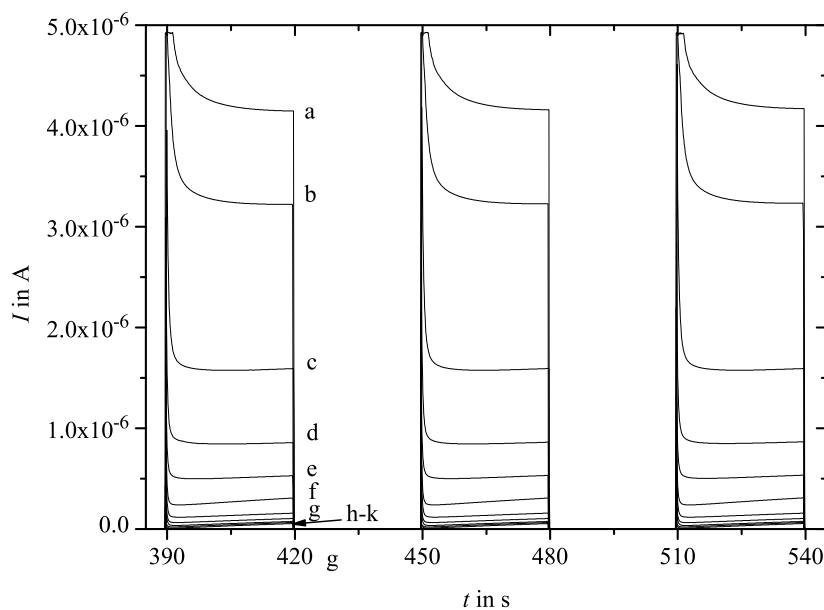


Abbildung 4.32: Testmessungen mit gebondetem Kanalaufbau, Sensorzelle **B16**. Messspannung zwischen Arbeitselektroden 50 mV, Mess- und Initialisierungszeit jeweils 30 s. Sensorelektrolytlösung: 0,1 M $K_3[Fe(CN)_6]$ in 0,05 M Carbonatpuffer. Während der Initialisierung wurden folgende Elektrodenpotentiale (vs. SCE, durch Anlegen einer Zellspannung gegen die Gegenelektrode im Sensorbulk) im Kanal eingestellt: a) 625 mV, b) 600 mV, c) 575 mV, d) 550 mV, e) 525 mV, f) 501 mV, g) 471 mV, h) 450 mV, i) 431 mV, j) 410 mV, k) 406 mV.

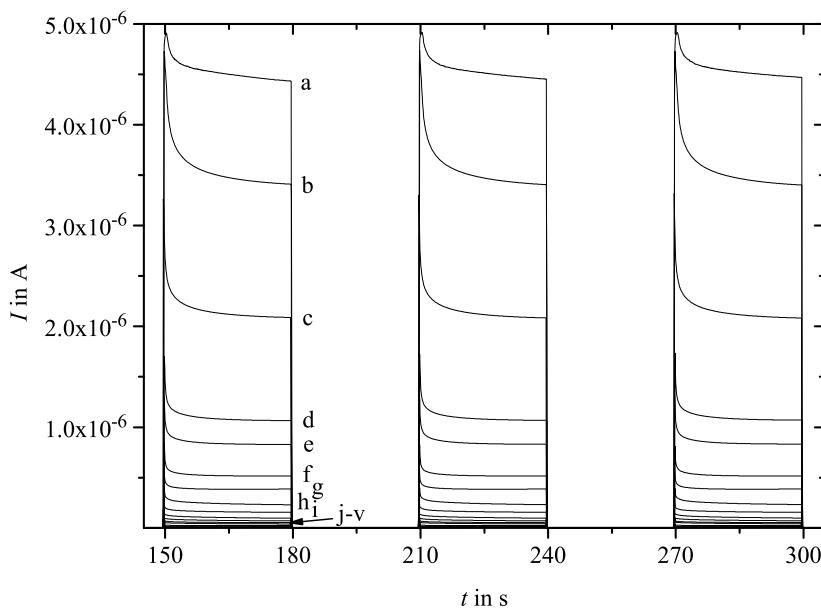


Abbildung 4.33: Testmessungen mit gebondetem Kanalaufbau, Sensorzelle **B17**. Messspannung zwischen Arbeitselektroden 50 mV, Mess- und Initialisierungszeit jeweils 30 s. Sensorelektrolytlösung: 0,1 M $K_3[Fe(CN)_6]$ in 0,05 M Carbonatpuffer. Während der Initialisierung wurden folgende Elektrodenpotentiale (vs. SCE, durch Anlegen einer Zellspannung gegen die Gegenelektrode im Sensorbulk) im Kanal eingestellt: a) 701 mV, b) 651 mV, c) 625 mV, d) 600 mV, e) 575 mV, f) 550 mV, g) 525 mV, h) 500 mV, i) 480 mV, j) 460 mV, k) 440 mV, l) 430 mV, m) 420 mV, n) 420 mV, o) 410 mV, p) 407 mV, q) 399 mV, r) 388 mV, s) 378 mV, t) 363 mV, u) 350 mV, v) 343 mV.

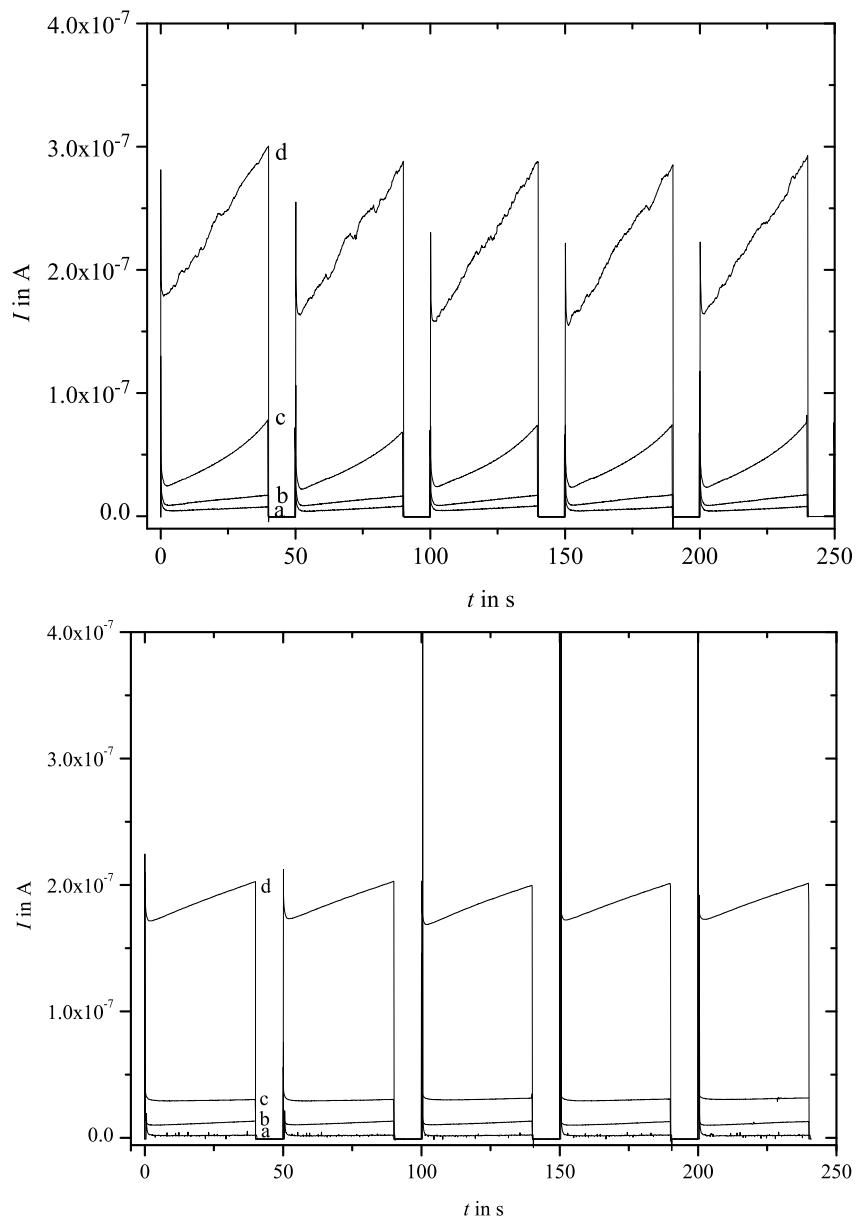


Abbildung 4.34: Geklebter Sensoraufbau in Glas, Sensorzelle **K29**, eingefügt in ein Fließsystem (Fließrate 5,07 mL/min) zur Detektierung von H_2S . Messkurven mit $30 \mu\text{mol/L} \text{ H}_2\text{S}$ (oben) und Blindwerte (unten). 50 mV Messspannung, Elektrolytlösung $0,1 \text{ mol/L K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in $0,05 \text{ mol/L Carbonatpuffer}$. Initialisierungsspannung: a) 600 mV, b) 550 mV, c) 500 mV, d) 450 mV. [32] Links mit H_2S ist ein größerer Stromanstieg zu verzeichnen wie rechts ohne.

4.4.8 Halbleiteraufbau 2 in Serienherstellung - ein Ausblick

Der Halbleiteraufbau 2 in gebondeter Form eröffnet durch seine Beschränkung auf Standardverfahren der Halbleitertechnik eine effektive Möglichkeit der Serienherstellung redoxcyclischer Sensoren. Vorteilhaft an diesem Aufbau ist, dass jeder Prozessschritt mit etablierten Methoden und Geräten automatisiert erfolgen kann. So sind das Ätzen, thermisches Oxidieren, Sputtern, Vereinzeln und anodisches Flächenbonden sehr gut etablierte Verfahren [30, 44, 45, 47, 50]. Im Gegensatz dazu benötigt der geklebte Aufbau einige manuelle Schritte, wie das Beobachten des Klebevorgangs. Dies könnte zwar ebenfalls automatisiert werden, jedoch unter dem erhöhten Aufwand eines optischen Auswerteverfahrens. Weiterhin ist der geklebte Aufbau mit verhältnismäßig hohen Toleranzen im kritischsten Parameter des Sensors, dem Elektrodenabstand, behaftet, welche ohne Nachteile durch den gebondeten Aufbau gegen null gehen.

4.4.8.1 Änderung im Tiefenätzschritt

Eine Änderung in den aufgezeigten Herstellungsschritten sollte dahingehend vorgenommen werden, dass der Tiefenätzschritt in zwei separate Ätzschritte unterteilt wird, so dass der Sensorkanal und die Nebenkanäle einzeln geätzt werden. Weiterhin sollten die Nebenkanäle dann die genaue Form und Tiefe der Elektroden besitzen und nur geringfügig größer als diese sein. Dies birgt folgende Vorteile:

1. Die Elektroden versinken im Siliziumträger und verursachen keine Kurzschlüsse beim Bonden durch Zerstören der SiO_2 -Isolationsschicht.
2. Da die Nebenkanäle nun die gleiche Tiefe haben wie die Elektroden bzw. die Zuleitungen bleibt nach dem Bonden kein Nebenkanal offen, der versiegelt werden müsste.
3. Alle Flächen auf Bondebene müssen nicht mehr elektrisch isoliert sein, so dass von ihnen die SiO_2 -Schicht entfernt werden kann. Da die Zuleitungen nun unterhalb der Bondebene liegen, kann das Abtragen durch Läppen erfolgen, welches weitaus einfacher zu handhaben ist als nasschemisches Ätzen. Zudem ist es umweltverträglicher.
4. Das Entfernen der SiO_2 -Schicht erhöht die Bondqualität, da das Bonden großflächiger und in einer Ebene erfolgt. Des Weiteren kann die Bondspannung verringert werden, was wiederum der Elektrodenpassivierung zugute kommt.

Die Anforderungen an die Genauigkeit der Herstellungsprozesse steigen trotz dieser weitreichenden Änderung nicht. Das Gegenteil ist eher der Fall. Beim Läppen der SiO_2 -Schicht können entweder leicht überstehende Zuleitungen eingeebnet oder aber Silizium bis hin zu den Zuleitungen abgetragen werden. Zwei Querschnitte durch den so entstandenen Aufbau sind in Abbildung 4.35 dargestellt. Dies erhöht nochmals die Planarität und damit die Passgenauigkeit, so dass der Bondprozess weiter begünstigt wird. Es ist daher eine drastische Abnahme der notwendigen Bondspannung zu erwarten, was wiederum die Elektroden vor einer unerwünschten Passivierung, wie sie von Brooks et al beobachtet wurde [29], schützen kann.



Abbildung 4.35: Querschnitte durch den erweiterten Halbleiteraufbau. a) durch den Sensorkanal, b) durch den Sensorkanal mit Elektrode und Zuleitung

4.4.8.2 Aufsplitten der Kanalöffnung

Die Kanalöffnung des Halbleiteraufbau 2 besitzt mit den Maßen von $10 \mu\text{m} \times 1 \text{ mm}$ nur begrenzt Mikrosensoreigenschaften. Durch das Unterteilen des Kanals im Bereich der Öffnung in zum Beispiel 2 Bereiche gelangt die Sensoröffnung in der zweiten Dimension ebenfalls in den Mikrometerbereich. Um auf diese Weise Mikrosensoreigenschaften auch in der zweiten Dimension zu erhalten, muss die Unterteilung so groß sein, dass Abschnitte mit maximal $20 \mu\text{m}$ Größe entstehen, und diese weit genug voneinander entfernt sind, so dass keine Überlappungen der Diffusionsbereiche auftritt. Insgesamt entstehen zwei wesentliche Vorteile:

1. Die Annäherung an ein sphärisches Diffusionsprofil beim Eintritt des Analyten. Durch das so verbesserte Diffusionsprofil profitiert der Sensor noch stärker von Mikrosensoreigenschaften, wie kürzere Einstellzeit des Diffusionsprofils und damit größere Unabhängigkeit von Konvektion im Messmedium.
2. Die Stabilität der Sensoröffnung erhöht sich, und in Konsequenz sollte das Ver einzeln mittels Sägen weniger Ausbrüche verursachen.
3. Die Membran erhält mehr Auflagefläche, was sich je nach Verfahren günstig auf das Aufbringen der Membran auswirkt.

Realisiert wird die Unterteilung, indem an der Kanalöffnung das Silizium im Tiefenätzschritt nicht vollständig entfernt wird, sondern eine oder mehrere Inseln stehen bleiben (Abbildung 4.36). Technologisch läuft es also lediglich auf eine Änderung in der Tiefenätzmaske für Silizium hinaus. Die Maße und Anzahl der Unterteilungen müssen je nach gewünschter Verringerung der Überlappung der Diffusionsschichten [33] gewählt werden.

Der letzte Schritt, das Aufbringen der Membran, bleibt vorerst offen, da das im Labor gewählte Verfahren eher unbrauchbar für eine maschinelle Umsetzung sein dürfte. Da Membranen heute ein großes Technologiefeld darstellen, dürfte es hingegen nicht schwer sein, eine maschinell herstellbare Membran mit den für den gewählten Analyten notwendigen Eigenschaften zu finden. [53, 54]

Die großtechnische Herstellung redoxcyclischer Sensoren wird mit dem Halbleiteraufbau 2 nicht nur möglich, sondern ebnet den Weg zu einer qualitativ höherwertigen Ausführung wie sie im Labor möglich war. Dabei müssen keine Abstriche bei den niedrigen Anforderungen an die Herstellungsgenauigkeit gemacht werden.

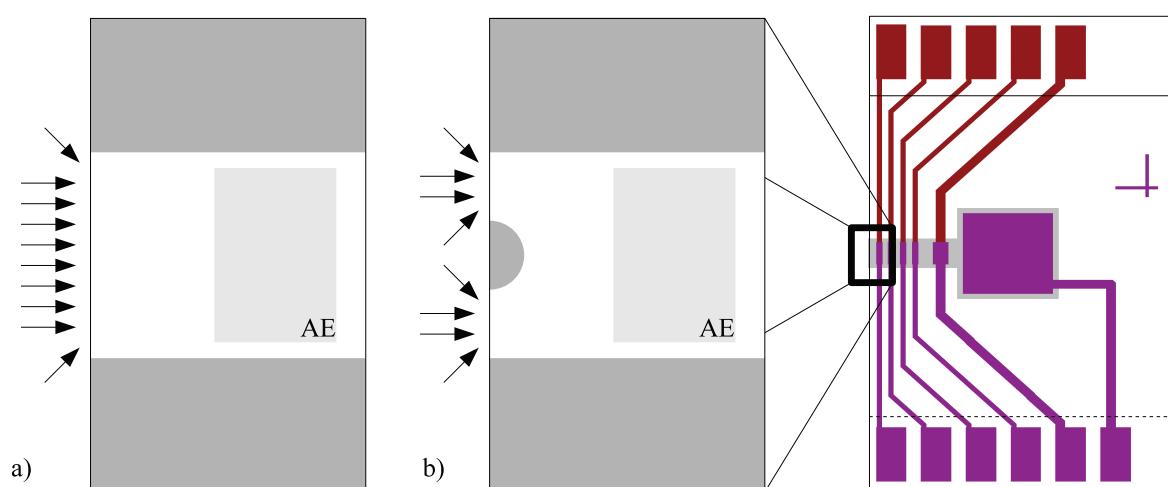


Abbildung 4.36: Unterteilung der Sensoröffnung mit schematischer Andeutung des resultierenden Diffusionsprofils. a) ohne Unterteilung, b) mit einfacher Unterteilung.

5 Mathematisches Modell der redoxcyclischen Messmethode

5.1 Grundlagen des mathematischen Modells

Der redoxcyclische Sensor wurde als solcher in Publikationen bisher nicht theoretisch beschrieben. Der zugrunde liegende Effekt, das Redoxcycling, wird jedoch auch anderweitig genutzt. So wurde unter anderen von Niwa et al. und Brooks et. al. das Redoxcycling an (interdigitierten) Elektroden (IDA) in Fließsystemen [11, 19, 29] diskutiert. Hier wird die Messlösung direkt über die Elektroden geleitet. Damit wird eine Vorbereitung der Messlösung notwendig, wodurch der Analyt in einer speziellen Lösung angesetzt werden muss oder aber die Zahl der Analyten eingeschränkt wird. Dennoch kommt Aoki in [19] bis auf die Geometrie am nächsten und kann daher als Grundlage verwendet werden.

Redoxcycling tritt ebenso bei Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) auf und wurde in diesem Zusammenhang z.B. von Kwak und Bard [15] beschrieben. Besonders der Fall mit positivem Feedback an der leitenden Probe ist ähnlich, setzt jedoch eine abweichende Potentialkontrolle voraus. Zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten wurde das Redoxcycling bereits 1970 von Konopka und Bruce [18] herangezogen. Dies geschah unter Verwendung von Bipotentiostaten, wodurch die Potentialkontrolle grundlegend von der des redoxcyclischen Sensors abweicht. Im Rahmen einiger dieser Arbeiten wurden mathematische Modelle zur Beschreibung der Diffusions- und Elektrodenvorgänge in Dünnenschichtzellen entwickelt [15, 19]. Auf die dabei gewonnenen Erkenntnisse kann teilweise durchaus zurückgegriffen werden. Jedoch reichen die in den genannten Arbeiten entwickelten Modelle nicht aus, um den redoxcyclischen Sensor zu beschreiben, da der redoxcyclische Sensor nicht direkt mit Fließsystemen, den statischen bzw. quasistatischen Zuständen der SECM oder Dreielektrodensystemen verglichen werden kann.

Ziel soll daher ein mathematisches Modell der redoxcyclischen Messmethode sein, welches die wichtigsten Effekte und Eigenschaften abbildet. Es soll die Untersuchung des Einflusses von Sensorparametern ermöglichen, eine vom Experiment unabhängige Untersuchungsmöglichkeit schaffen und dem allgemeinen Verständnis der Messmethode zutragen.

Im Zuge dieses Kapitels wird daher auf die dem Modell zugrundeliegenden mathematischen Zusammenhänge eingegangen, ein Vergleich zu vorhandenen experimentellen Ergebnissen angestellt und anschließend eine Übersicht der durch das Modell gewonnenen Erkenntnisse gegeben.

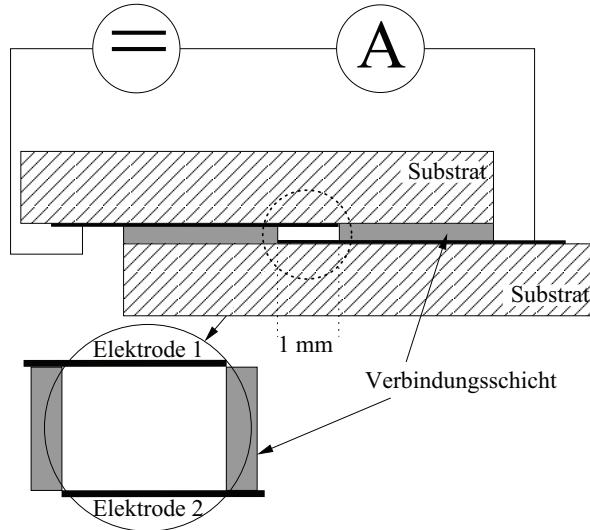


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Halbleiteraufbaus. Die mathematische Betrachtung ist dabei unabhängig von der Verbindungstechnologie.

5.2 Numerisches Modell

5.2.1 Geometrie des Rechengebietes

Zunächst soll das mathematische Modell für die Grabenzelle (Halbleiteraufbau 2) entwickelt werden, welche in Abbildung 5.1 noch einmal veranschaulicht ist. Das Modell soll die Untersuchung des dynamischen Verhaltens der skalaren Konzentrationsfelder des Redoxmediators und des Stroms an den Elektroden in Abhängigkeit von Elektrodenpotentialen, Mediatorkonzentration, Analytikonzentration und geometrischer Parameter der Sensorzelle während der redoxcyclischen Messphase ermöglichen. Dazu ist die Abbildung der chemischen Prozesse im Sensorkanal notwendig. Die elektronische Peripherie kann aufgrund ihrer im Vergleich zur Sensorzelle nahezu idealen Eigenschaften an dieser Stelle vernachlässigt werden.

Im Sensorkanal treten zwei Hauptdiffusionsrichtungen auf (Abbildung 5.2). Das ist zum Einen die Richtung der Feedback-Diffusion zwischen den Elektroden also in z-Richtung. Zum Anderen verursacht der Analyt eine Konzentrationsänderung des Mediators an der Membranoberfläche im Sensorinneren, welches eine Diffusion letzteren in x-Richtung bedingt. In y-Richtung tritt aufgrund der inerten Kanalwände und gleichförmigen Geometrie keine Diffusion auf. Daher kann das Modell auf die z-x-Ebene reduziert werden, welche einen senkrechten Querschnitt längs des Sensorkanals durch eben diesen darstellt.

5.2.2 Diffusionsmodell

Aufgrund des vorhandenen Leitelektrolyten im Sensor kann der Anteil der Migration am Elektrodenstrom vernachlässigt werden. Da es sich weder um ein Fließsystem handelt noch im Sensorkanal gerührt wird, tritt keine Konvektion des Redoxmediators auf und wird somit nicht betrachtet. Konvektion aufgrund von strombedingten Dichteschwankungen kann bei Elektrodenabständen unterhalb 150 µm ebenfalls vernachläs-

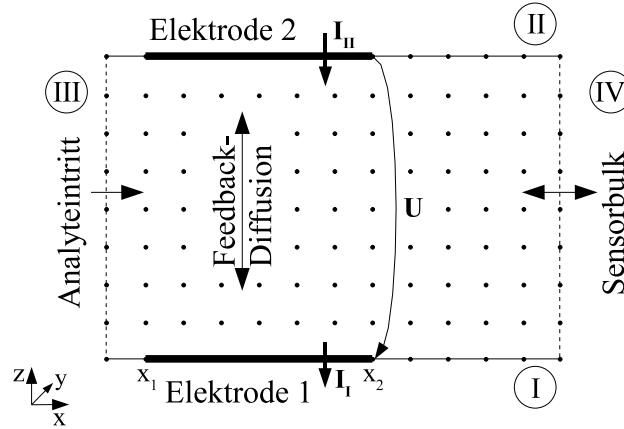


Abbildung 5.2: Übersicht des Rechengebietes der Grabenzelle mit eingezeichneten Diffusionsrichtungen, Elektroden, Strom-, Spannungsrichtung, eingekreisten Randbezeichner und Koordinatenkreuz. Die regelmäßig angeordneten Punkte bilden symbolisch das verwendete äquidistante Raster ab.

sigt werden [55]. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass die Elektrodenreaktion sehr viel schneller ist als die Transportvorgänge, so dass die Transportvorgänge im Sensor dominieren und die Konzentrationen an den Elektroden durch die Nernstsche Gleichung beschrieben werden können [56]. Dies ist insbesondere durch den verwendeten Redoxmediator $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ gegeben, welcher mit einer Standardgeschwindigkeitskonstante k_s von $19 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$, einem kathodischen Transferkoeffizienten von etwa 0.46 und einem anodischen Transferkoeffizienten von etwa 0.49 [57] nahezu ideale Eigenschaften besitzt.

Die Basis der Transportvorgänge des Modells bildet somit die Diffusion, welche für jede Komponente S durch das 2. Ficksche Gesetz beschrieben wird

$$\frac{\partial c_S}{\partial t} = \nabla \cdot (D_S \nabla c_S) \quad . \quad (5.1)$$

Unter der Annahme, dass der Diffusionskoeffizient der Redoxmediatorkomponenten für einen gegebenen Satz an Parametern konstant und gleich ist, kann Gleichung (5.1) vereinfacht werden zu:

$$\frac{\partial c_S}{\partial t} = D \Delta c_S \quad . \quad (5.2)$$

Aufgrund des gleichen Diffusionskoeffizienten kann das Erhaltungsgesetz für die Redoxmediatorkomponenten für jeden Raum-Zeit-Punkt mit

$$c_{\text{bulk}} = c_{\text{red}} + c_{\text{ox}} \quad (5.3)$$

beschrieben werden. Wobei c_{bulk} die für jeden Sensor bekannte Gesamtkonzentration, c_{red} die Konzentration der reduzierten Form und c_{ox} die Konzentration der oxidierten Form des Redoxmediators angeben. Diese Gleichung erlaubt es, die Berechnung für nur eine Komponente durchzuführen und danach alle Werte für die zweite Komponente zu bestimmen. Für das Modell ist die oxidierte Form des Mediators als zu berechnende Komponente gewählt worden. Damit wird

$$\frac{\partial c_{\text{ox}}}{\partial t} = D \Delta c_{\text{ox}} \quad (5.4)$$

die zu lösende Gleichung. Für das verwendete kartesische Koordinatensystem reduziert auf die x-z-Ebene schreibt sich die Gleichung als:

$$\frac{\partial c_{\text{ox}}}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_{\text{ox}}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_{\text{ox}}}{\partial z^2} \right) . \quad (5.5)$$

Soweit nicht anders angegeben beziehen sich alle nicht indizierten Konzentrationen c auf die Konzentration der oxidierten Form des Redoxmediators c_{ox} . Gleichungen (5.3) und (5.5) beschreiben die Transportvorgänge im Sensorkanal vollständig. Um das Modell zu vervollständigen, bedarf es nun der Randbedingungen.

5.2.3 Randbedingungen

5.2.3.1 Rand I und II (Elektroden)

An den Rändern I und II sind sowohl Elektroden als auch inerte Bereiche vorhanden. Die inerten Bereiche werden mit Hilfe der von Neumann Randbedingung abgebildet:

$$\frac{\partial c_{\text{ox}}}{\partial z} = 0 . \quad (5.6)$$

Für die Elektroden wird eine Beziehung zwischen der angelegten Spannung und der Mediatorkonzentration benötigt. Da von Nernstschen Verhältnissen ausgegangen wird, wird dazu die Nernstsche Gleichung

$$E = E_0 + \frac{RT}{z_e F} \ln \frac{\gamma_{\text{ox}} c_{\text{ox}}}{\gamma_{\text{red}} c_{\text{red}}} = 0 \quad (5.7)$$

herangezogen [17]. Hier geben γ die Aktivitätskoeffizienten und z_e die Zahl der an der Elektrode übergehenden Ladungen an. Die restlichen Symbole entsprechen der gängigen Notation der Elektrochemie. Mit Einführung des Faktors $g = \gamma_{\text{ox}}/\gamma_{\text{red}}$ und Substitution mit Gleichung (5.3) erhalten wir:

$$c_{\text{elektrode}} = c_{\text{bulk}} \frac{1}{1 + ge^{\frac{-z_e F}{RT}(E - E_0)}} . \quad (5.8)$$

Diese Gleichung liefert Konzentrationswerte für jedes Potential einer beliebigen Elektrode. Die Potentiale sind jedoch unbekannt. Bekannt ist lediglich die Spannung zwischen den Arbeitselektroden, da keine Potentialkontrolle durch eine Referenzelektrode in der Sensorzelle vorhanden ist. Stattdessen wird das Potential vom Redoxmediator selbst kontrolliert. Damit stehen einer Gleichung zwei Unbekannte je Elektrode gegenüber, so dass das resultierende Gleichungssystem unbestimmt ist. Eine zweite Gleichung kann vom Wissen um den Strom an den Elektroden abgeleitet werden. Da die Sensorzelle und damit das Rechengebiet in der Summe quellenfrei ist, müssen die Ströme an den Elektroden in der Summe ebenfalls null sein. Dies liefert nicht nur eine weitere Gleichung, sondern setzt die Elektroden in Beziehung zueinander. Der Strom I kann mit Hilfe von Ficks erstem Gesetz bestimmt werden:

$$N = -D \nabla c , \quad (5.9)$$

welches die Beziehung zwischen Flussdichte N und dem Konzentrationsgradient beschreibt. Durch Multiplikation mit Ladungsübergangszahl z_e und Faradaykonstante F ergibt sich die Stromdichte J an den Elektrodenoberflächen zu:

$$J = -z_e F D \nabla c \quad . \quad (5.10)$$

Wird diese über die Elektrodenfläche integriert, erhält man den Oxidationsstrom durch die Elektrode als:

$$I = -z_e F D \iint \nabla c \, d\vec{A} \quad . \quad (5.11)$$

Mit der Einführung der Spannung U über den Elektroden an den Rändern I und II

$$E_I = E_{II} - U \quad (5.12)$$

stehen alle notwendigen Gleichungen zur Verfügung, um die Konzentration mit der angelegten Spannung in Zusammenhang zu bringen und ein vollständig bestimmtes Gleichungssystem zu erhalten.

$$c_I = c_{\text{bulk}} \frac{1}{1 + g e^{\frac{-z_e F}{RT} (E_I - E_0)}} \quad (5.13)$$

$$c_{II} = c_{\text{bulk}} \frac{1}{1 + g e^{\frac{-z_e F}{RT} (E_{II} - E_0)}} \quad (5.14)$$

$$I_I = -z_e F D \iint_I \nabla c_I \, d\vec{A} \quad (5.15)$$

$$I_{II} = -z_e F D \iint_{II} \nabla c_{II} \, d\vec{A} \quad (5.16)$$

$$I_I - I_{II} = 0 \quad (5.17)$$

Bei den Strömen I_I und I_{II} handelt es sich respektive um den Oxidationsstrom in negativer Richtung und den Reduktionsstrom in positiver Richtung, wodurch für beide eine doppelte Vorzeichenumkehr in Bezug auf Gleichung (5.11) erfolgt.

5.2.3.2 Rand III (Analyteintritt)

Der Analyteintritt durch die Membran an Rand III (Abbildung 5.2) wird durch einen Quellenterm für die Analytkonzentration beschrieben. Dabei wird vorausgesetzt, dass der Analyt sofort und vollständig mit dem Redoxmediator abreagiert, welches durch den großen Mediatorüberschuss im Sensor plausibel ist. Somit kann die Betrachtung auf Außen- und Innenseite der Membran reduziert werden. Da der Analyt vollständig umgesetzt wird und dabei eine Komponente des Redoxmediators in die andere übergeht (siehe Gleichung (5.3)), wird aus dem Quellenterm für die Analytkonzentration ein Reaktionsterm für den Redoxmediator. Dadurch ist die Quellenfreiheit des Rechengebietes weiterhin gesichert und die Analytkonzentration kann auf der Innenseite der Membran zu null gesetzt werden. Für die Diffusion durch Membranen gilt ebenfalls das erste Ficksche Gesetz (Gleichung (5.9)), womit sich für die Flussdichte durch die Membran ergibt:

$$N = -D_M \nabla c_{\text{analyt}} . \quad (5.18)$$

Integriert über die betrachtete Membranfläche erhält man den Stofffluss

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -D_M \iint \nabla c_{\text{analyt}} \overrightarrow{dA_M} . \quad (5.19)$$

Die Division durch das Volumen in das der Analyt hinein diffundiert liefert dann die gesuchte zeitliche Änderung der Analytkonzentration bzw. der Mediatorkonzentration an der Membranoberfläche.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{-D_M}{V} \iint \nabla c_{\text{analyt}} \overrightarrow{dA_M} . \quad (5.20)$$

Für unseren Fall einer bekannten Membranfläche A_M und einer homogenen Verteilung der Analytkonzentration auf der Außenseite vereinfacht sich Gleichung (5.20) zu:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{-D_M A_M}{V} \frac{c_{\text{analyt}}}{b} . \quad (5.21)$$

Die Eigenschaften der Membran gehen mit der Dicke b , dem Membrandiffusionskoeffizient D_m und ihrer Oberfläche A_M ein. Mit V wird das Volumen an der Membranoberfläche angegeben, unter der getroffenen Voraussetzung, dass der Analyt sofort an der Membranoberfläche mit dem Mediator abreagiert. Der Reaktionsterm wird anschließend dem Diffusionsterm hinzu addiert, so dass sich für die Konzentrationsberechnung an Rand III die zu lösende Gleichung ergibt:

$$\frac{\partial c_{\text{ox}}}{\partial t} = D \Delta c_{\text{ox}} \pm \frac{D_M A_M}{V} \frac{c_{\text{analyt}}}{b} . \quad (5.22)$$

Je nachdem ob der Analyt mit der oxidierten oder reduzierten Mediatorkomponente reagiert, muss das Vorzeichen in Gleichung (5.22) angepasst werden.

5.2.3.3 Rand IV (bulk interface)

Am Rand IV (Abbildung 5.2) befindet sich der Übergang des Sensorraumes hin zur Bulklösung. Aufgrund des sehr viel größeren Volumens des Bulks gegenüber dem des Sensorkanals kann die Konzentration der Redoxmediatorkomponenten hier als konstant angenommen werden. Dies lässt sich mit einer Dirichlet-Randbedingung abbilden:

$$c_{\text{ox}} = c_0 . \quad (5.23)$$

5.2.3.4 Übersicht des Gleichungssystems

Grundgleichung

$$c_{\text{bulk}} = c_{\text{red}} + c_{\text{ox}}$$

$$\frac{\partial c_{\text{ox}}}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_{\text{ox}}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_{\text{ox}}}{\partial z^2} \right)$$

Rand I+II, inert:

$$\frac{\partial c}{\partial z} = 0$$

Rand I+II, Elektrode:

$$E_I = E_{II} - U$$

$$c_I = c_{\text{bulk}} \frac{1}{1 + g e^{\frac{-z_e F}{RT} (E_I - E_0)}}$$

$$c_{II} = c_{\text{bulk}} \frac{1}{1 + g e^{\frac{-z_e F}{RT} (E_{II} - E_0)}}$$

$$I_I = -z_e F D \iint_{\text{I}} \nabla c_I \overrightarrow{dA}$$

$$I_{II} = -z_e F D \iint_{\text{II}} \nabla c_{II} \overrightarrow{dA}$$

$$I_I - I_{II} = 0$$

Rand III

$$\frac{\partial c_{\text{ox}}}{\partial t} = D \Delta c_{\text{ox}} \pm \frac{D_M A_M}{V} \frac{c_{\text{analyt}}}{b}$$

Rand IV

$$c_{\text{ox}} = c_0$$

5.2.4 Diskretisierung

Die Diskretisierung der Gleichungen erfolgt mittels der finiten Differenzen Methode mit äquidistantem quadratischen Raster. Für die Lösung im Zeitbereich wird das explizite Euler Schema benutzt. Für die gewünschten Untersuchungen ist dieses Verfahren schnell und stabil genug.

Die zweite Grundgleichung (Gleichung 5.5) lautet nach der Diskretisierung für jeden Punkt (x_i, z_j) :

$$c_{ij}^{new} = c_{ij} + \lambda [c_{i-1,j} + c_{i,j-1} - 4c_{i,j} + c_{i+1,j} + c_{i,j+1}] \quad . \quad (5.24)$$

λ beschreibt hier den Stabilitätskoeffizienten, welcher sich aus:

$$\lambda = \frac{D \Delta t}{h^2} \quad (5.25)$$

berechnet. Index i bezieht sich auf Raumpunkte in x-Richtung, Index j auf Raumpunkte in z-Richtung und h entspricht dem Rastermaß. Für eindimensionale Rechnungen sichert ein Wert unter 0.5 für Lambda Stabilität [58, 59]. Dies gilt offensichtlich nicht für mehrdimensionale Rechnungen. Für das erstellte zweidimensionale Gleichungssystem ist ein Wert kleiner 0.25 für Lambda notwendig, damit die Rechnung stabil läuft.

Für die Ränder mit Elektroden I und II müssen lediglich Gleichungen (5.15) und (5.16) diskretisiert werden:

$$I_I = \frac{z_e F D}{h} \sum_{i=x_1}^{x_2} A_i (c_{i,2} - c_{i,1}) \quad (5.26)$$

$$I_{II} = \frac{z_e F D}{h} \sum_{i=x_1}^{x_2} A_i (c_{i,m} - c_{i,m-1}) \quad (5.27)$$

Hier sind A_i die Elektrodenoberfläche des betrachteten Raumelementes i , x_1 und x_2 Anfang bzw. Ende der Elektrode und m ist die Zahl der Punkte in z-Richtung. Unter der Voraussetzung dass die Konzentration einer Mediatorkomponente an der Elektrodenoberfläche konstant ist, da die Elektrodenreaktion als sehr viel schneller als die Transportvorgänge angenommen wird, liefert das Gleichungssystem aus Gleichungen (5.12), (5.13), (5.14), (5.17), (5.26) und (5.27) unter anderem eine reale Lösung:

$$E_{II} = E_0 - \frac{RT}{z_e F} \ln \left[2g K e^{\frac{z_e F U}{RT}} \right] - \frac{RT}{z_e F} \ln \left[(1 - K) \left(1 + e^{\frac{z_e F U}{RT}} \right) \right. \\ \left. + \sqrt{(2 + 4K - 2K^2) e^{\frac{z_e F U}{RT}} + (K - 1)^2 \left(1 + e^{\frac{2z_e F U}{RT}} \right)} \right] \quad (5.28)$$

K ist dabei eine zweckmäßige Ersetzung:

$$K = \frac{1}{c_b A_I} \left(\sum_{i=1}^m A_i c_{i,2} + \sum_{i=1}^m A_i c_{i,k-1} \right) \quad (5.29)$$

und spiegelt einen um die Elektrodenfläche gewichteten auf die Gesamtkonzentration normierten Konzentrationsgradienten wieder. Mit Hilfe dieser Lösung und Gleichung (5.12) werden beide Elektrodenpotentiale bestimmt. Mit deren Hilfe können die Elektrodenoberflächenkonzentrationen (Gleichungen (5.13) und (5.14)) und damit die Ströme durch die Elektroden (Gleichungen (5.26) und (5.27)) berechnet werden. Mit dem verwendeten Lösungsansatz lassen sich nicht nur Simulationen im Grenzstrombereich sondern im gesamten Potentialbereich durchführen. Er beinhaltet des Weiteren die Potentialkontrolle durch den Redoxmediator. Prinzipiell wird dies erreicht, indem den Elektroden kein festes Bezugspotential aufgeprägt wird, sondern lediglich die Potentialdifferenz U .

Die Gleichung für die Abbildung des Analyteintritts an Rand III wird diskretisiert zu:

$$c_{1,j}^{new} = c_{1,j} + \lambda [c_{1,j-1} - 4c_{1,j} + 2c_{2,j} + c_{1,j+1}] \pm \frac{D_M}{\Delta x} \frac{c_{analyt}}{b} \Delta t \quad . \quad (5.30)$$

Die Neumann Randbedingungen an den Rändern I und II werden durch Spiegelung der Konzentrationswerte am Rand implementiert:

$$c_{i+1,j} = c_{i-1,j} \quad (5.31)$$

Eine Übersicht aller diskretisierter Formeln findet sich in Appendix A.

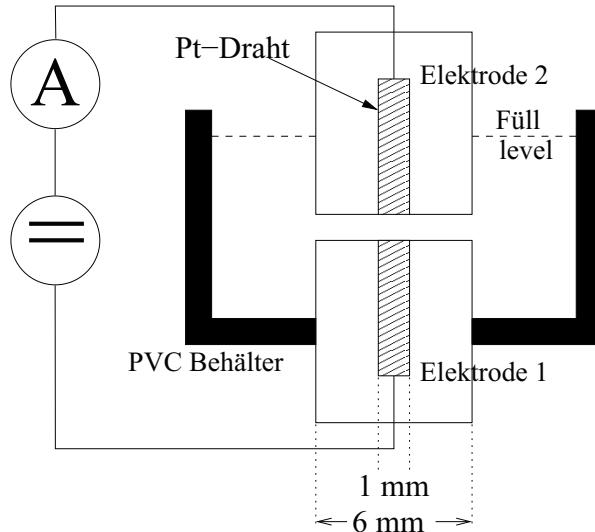


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des variablen Elektrodenaufbaus.

5.2.5 Anfangsbedingungen

Die Anfangsbedingungen wurden so gewählt, dass sie den realen Bedingungen möglichst nahe kommen. Die Konzentrationsgradienten der Redoxmediatorkomponenten sind gleich null, so dass eine homogen verteilte Lösung im Sensorkanal vorliegt. Die Spannung über den Elektroden ist ebenfalls gleich null und springt zu einer definierbaren Zeit auf ihren voreingestellten Wert.

5.2.6 Erweiterung des Modells auf zylindrische Koordinaten

Eine Abwandlung des Modells ist sinnvoll, um den variablen Elektrodenaufbau numerisch erfassen zu können. Da der Aufbau rotationssymmetrisch ist (siehe Abbildung 5.3), erweist sich die Verwendung von zylindrischen Koordinaten als vorteilhaft. Die sich ergebenden Änderungen sind geringfügig und sollen hier kurz dargestellt werden.

5.2.6.1 Geometrie des Rechengebietes

Das Rechengebiet ist auch für die Spaltzelle zweidimensional. Es erstreckt sich von der Rotationsachse bis zum Außenrand der Zelle, wie in Abbildung 5.4 dargestellt. Problematisch in zylindrischen Koordinaten ist die Zuordnung von Flächenelementen am Rand zu den geometrischen Stützpunkten. Es stellt sich die Frage, ob der Abstand zwischen einzelnen Volumenelementen wirklich gleich dem Rasterabstand ist, da sich die Krümmung und damit der Schwerpunkt der Elemente sich mit dem Radius ändern. Aus dem gleichen Sachverhalt ergibt sich die Frage der Zuordnung von Elektrodenflächenelementen zu den geometrischen Punkten. Diese Fragen werden in der Literatur erschöpfend, scheinbar jedoch ohne einstimmigem Ergebnis, diskutiert. [58]

Für die vorliegende Berechnung wurde der Mittelwert der Radii für die Zuordnung der Volumen- und Flächenelemente ohne Verwendung von Korrekturfaktoren benutzt. Der damit einhergehende Fehler wird hingenommen.

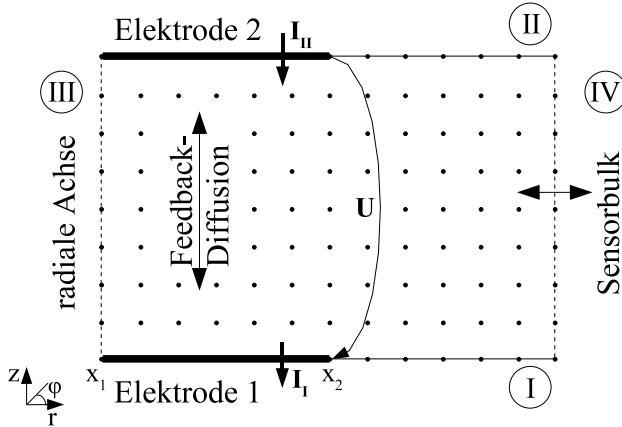


Abbildung 5.4: Übersicht des Rechengebietes der variablen Schichtzelle mit eingezeichneten Diffusionsrichtungen, Elektroden, Strom- und Spannungsrichtung, eingekreisten Randbezeichner und Koordinatenkreuz. Die regelmäßig angeordneten Punkte bilden symbolisch das verwendete äquidistante Raster ab.

5.2.6.2 Diffusionsmodell

In den grundlegenden Gleichungen ändert sich die Schreibweise des Laplace-Operators, so dass Gleichung 5.4 sich nun schreibt als:

$$\frac{\partial c_{\text{ox}}}{\partial t} = D \left(\frac{1}{r} \frac{\partial c_{\text{ox}}}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_{\text{ox}}}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 c_{\text{ox}}}{\partial z^2} \right) . \quad (5.32)$$

5.2.6.3 Randbedingungen

In den Randbedingungen ändert sich Rand III dahingehend, dass kein Analyteintritt abgebildet wird, da dieser in der variablen Spaltzelle so nicht möglich ist. Stattdessen bildet Rand III die Symmetriearchse, welche durch eine Neumann-Randbedingung beschrieben werden kann [60]:

$$\frac{\partial c_{\text{ox}}}{\partial x} = 0 . \quad (5.33)$$

5.2.6.4 Diskretisierung

Für die Diskretisierung ändert sich prinzipiell nichts durch die Verwendung zylindrischer Koordinaten. Eine Übersicht aller diskretisierter Formeln findet sich in Appendix A.

5.2.7 Implementierung in Matlab

Die Implementierung der Modelle als Programm erfolgte mit Hilfe der Matlab Skriptsprache. Die Matlab Umgebung sichert eine Verwendbarkeit auf den wichtigsten Plattformen, wie Unix/Linux und MS Windows. Beide Modelle wurden jeweils als Funktion zur Verwendung in anderen Skripten und als vollständiges Skript mit grafischen Ein- und Ausgaben programmiert. Alle Skripte finden sich vollständig in Appendix B.

5.3 Validierung des Modells gegen experimentelle Daten

5.3.1 Vergleichende Experimente

5.3.1.1 Aufbau

Zur Validierung des mathematischen Modells wurden Ergebnisse aus Versuchen mit der geklebten Grabenzelle und dem variablen Elektrodenaufbau herangezogen. Die Versuchsaufbauten bestanden aus einem Autolab PGSTAT 10 von ECO Chemie und einem Pentium 450 MHz PC mit PES 4.9 Software. Für alle redoxcyclischen Messungen wurde eine Zwei-Elektrodenanordnung mit den jeweils gegenüberliegenden Elektroden verwendet. Die Umgebungstemperatur betrug 20 °C. Die vergleichenden Messungen wurden von Spilker [32] durchgeführt.

5.3.1.2 Reagenzien

Kaliumhexacyanoferrat(III) (Kaliumferricyanid, $K_3[Fe(CN)_6]$, VEB Kali-Chemie, purissimum), Kaliumhexacyanoferrat(II) (Kaliumferrocyanid, $K_4[Fe(CN)_6]$, VEB Jenapharm, purissimum), Kaliumhydrogencarbonat (VEB Jenapharm, purissimum) und Kaliumcarbonat (Merck, p.a.) wurden ohne weitere Reinigungsschritte verwendet. Alle wässrigen Lösungen wurden hergestellt unter Verwendung eines Karbonatpuffers mit pH 9,5 mit 0,25 M $KHCO_3$ und 0,25 M K_2CO_3 mit deionisiertem Wasser aus einer Milli-Q Wasseraufbereitungsanlage (>18 Mohm). Kaliumhexacyanoferrat(III) und -(II) dienten als Redoxmediator. Dreimal neun Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen wurden hergestellt. Die Gesamtkonzentration betrug dabei $c_{\text{bulk}} = 100 \text{ mM}, 10 \text{ mM}, 1 \text{ mM}$.

$K_3[Fe(CN)_6]$	→1	0,875	0,75	0,625	0,5	0,375	0,25	0,125	→0
$K_4[Fe(CN)_6]$	→0	0,125	0,25	0,375	0,5	0,625	0,75	0,875	→1

Tabelle 5.1: Verwendete Konzentrationsverhältnisse des Redoxmediators.

5.3.1.3 Durchführung

Als Vergleichsdaten wurden Stromwerte in Abhängigkeit von Elektrodenabstand, Mediator gesamtkonzentration, dessen Verhältnisses und Zeit aufgenommen. Der Elektrodenabstand konnte dabei nur an der variablen Schichtzelle variiert werden. In der geklebten Grabenzelle erwies sich das Austauschen der Lösung als sehr schwierig, weshalb die Konzentrationsverhältnisse durch Anlegen einer potentialkontrollierten Spannung gegenüber einer Gegenelektrode außerhalb des Sensors eingestellt wurden. Die Potentiale wurden gegen die Standard Calomel Elektrode (SCE) gemessen und die Konzentrationen mit Hilfe der Nernst-Gleichung berechnet mit einem Standardpotential für $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ von $E_{0,SCE} = 250 \text{ mV}$ [61].

Vor jeder Messung wurden die Elektroden gründlich mit Wasser und der Lösung für das jeweilige Experiment gespült. Der Füllstand im Sensor wurde immer so bemessen, dass alle Elektroden gut mit Lösung bedeckt waren. Die Schichtzelle wurde mit auseinandergefahrenen Elektroden befüllt, um Bläschenbildung zu unterbinden.

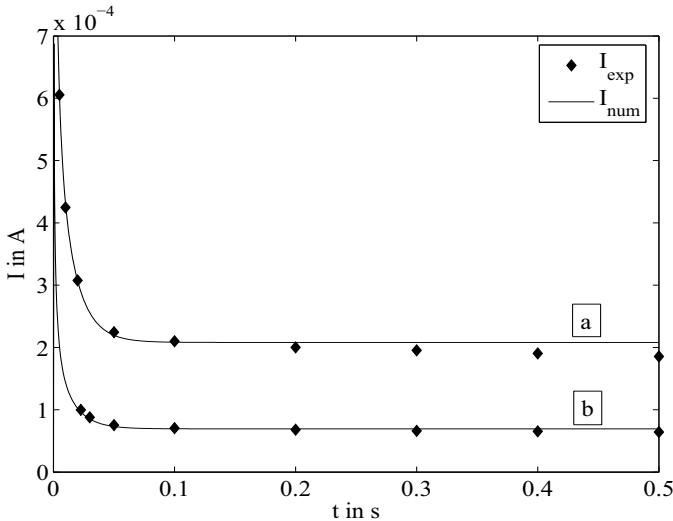


Abbildung 5.5: Numerisch (I_{num}) und experimentell (I_{exp}) ermittelte Strom-Zeit-Kurven für den variablen Elektrodenaufbau. Elektrodenabstand $d = 20 \mu\text{m}$, $c_{\text{bulk}} = 100 \text{ mM}$, $D = D_{\text{ox}} = 6,53\text{E-}6 \text{ cm}^2/\text{s}$, a: $c_{\text{ox}}/c_{\text{red}} = 3/5$, b: $c_{\text{ox}}/c_{\text{red}} = 1/7$.

5.3.2 Dynamisches Verhalten des Modells

Zur Validierung des Modells wurden absolute Werte und qualitatives Verhalten zwischen Modell und Experiment verglichen. Abbildung 5.5 zeigt zwei repräsentative Strom-Zeit-Kurven jeweils experimentell und numerisch bestimmt. Sie wurden mit der variablen Schichtzelle bei $d = 20 \mu\text{m}$ und dem korrespondierendem zylindrischen Modell B ermittelt. Werte für die Diffusionskoeffizienten wurden von Konopka und McDuffie übernommen [18] und um 2 %/K auf die Lösungstemperatur von $T = 20^\circ\text{C}$ angepasst [60].

Es ist offensichtlich, dass die numerischen Werte den experimentellen sehr nahe kommen. Nach der typischen faradayschen Stromspitze, bedingt durch Abreicherung an der Elektrodenoberfläche, fällt der Strom in bekannter Weise auf einen konstanten Wert ab, welcher durch den Redoxcyclingeffekt bestimmt ist [16].

Abbildungen 5.6a, b zeigen zwei Strom-Zeit-Kurven für die geklebte Grabenzelle mit $d = 6,5 \mu\text{m}$. Die Endwerte stimmen zwischen experimentellen und numerischen Ergebnissen gut überein, jedoch zeigt das transiente Verhalten bei höheren Konzentrationsverhältnissen zwischen oxidiertem und reduziertem Mediatorkomponente eine erhebliche Abweichung in der Abklingzeit (Abbildung 5.6b). Diese Abweichung ist vermutlich auf Grundstromeffekte und den Einschaltvorgang zurückzuführen und wird von Spilker näher betrachtet [32].

5.3.3 Statisches Verhalten des Modells I-d

Konsistentes Verhalten zeigt sich ebenfalls in der Strom-Elektrodenabstands-Charakteristik des Modells (Abbildung 5.7). Die Stromwerte wurden zu einer festen Zeit bei variierenden Elektrodenabständen mit der variablen Schichtzelle aufgenommen.

Bei geringen Elektrodenabständen ist der Strom groß und fällt mit wachsendem Abstand, bis er einen konstanten Wert erreicht. Die Abstände, ab denen der Strom

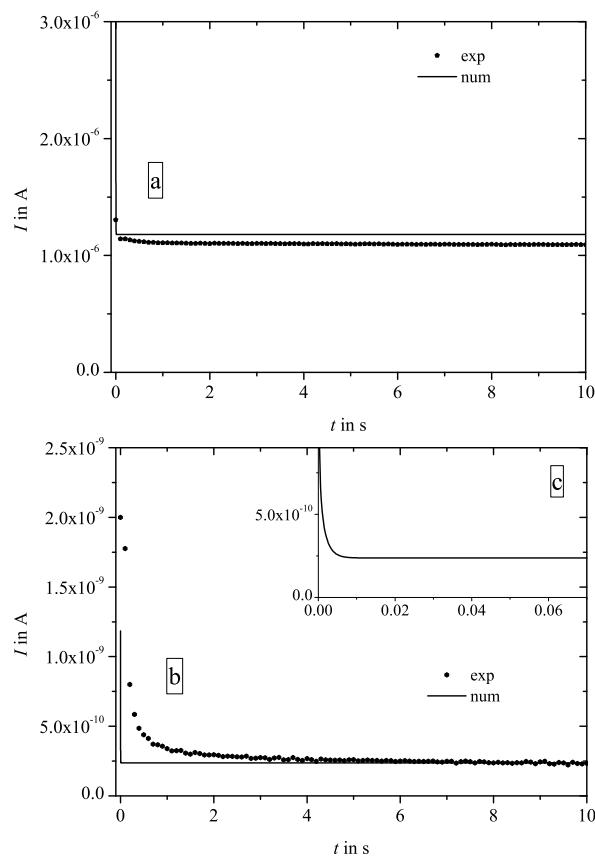


Abbildung 5.6: Experimentelle und numerische Strom-Zeit Kurven der Grabenzelle bei $d = 6.5 \mu\text{m}$, $D = D_{\text{red}} = 6.0 \text{E-}10 \text{ m}^2/\text{s}$ und **a:** $c_{\text{ox}}/c_{\text{red}} = 6.3\text{E}3$, **b:** $c_{\text{ox}}/c_{\text{red}} = 3.13\text{E}7$, **c:** Vergrößerung der Kurve b.

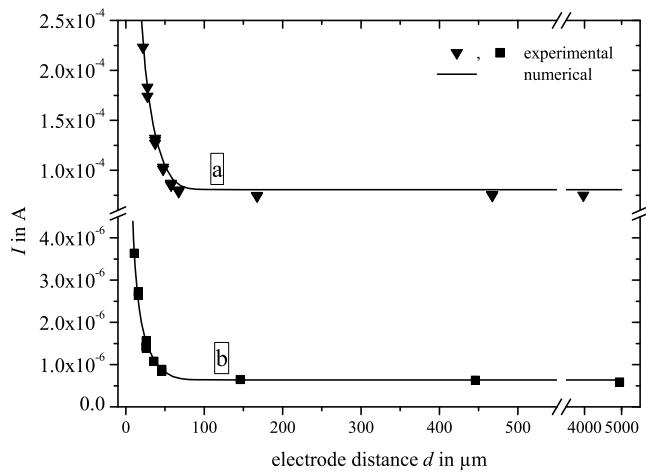


Abbildung 5.7: Numerisch und experimentell ermittelte Strom-Abstands Kurven bei **a:** $c_{\text{ox}} = 50 \text{ mM}$ ($K_3[Fe(CN)_6]$), $c_{\text{red}} = 50 \text{ mM}$ ($K_3[Fe(CN)_6]$)), **b:** $c_{\text{ox}} = 100 \text{ mM}$ ($K_3[Fe(CN)_6]$)), $c_{\text{red}} = 0.4 \text{ mM}$ ($K_3[Fe(CN)_6]$)). Die Werte wurden nach 0.5 s Messzeit bei $U = 250 \text{ mV}$ genommen.

nicht weiter fällt, befinden sich alle außerhalb der erwarteten Diffusionsschichtdicke von bis zu 100 µm. Vor diesem Abstand erreicht das System innerhalb der Messzeit den stationären Zustand. Dies ist ein typisches Merkmal des Redoxcyclingeffektes in Dünnschichtzellen [27] und bestätigt somit die Haltbarkeit des Modells. Der Grund hierfür wird offensichtlich, wenn man, ausgehend vom zweiten Fickschen Gesetz, das Konzentrationsprofil der Redoxmediatorkomponenten zwischen den Elektroden im stationären Zustand betrachtet. Im stationären Zustand ist die Konzentrationsänderung über der Zeit gleich null und es ergibt sich:

$$0 = D \Delta c \quad . \quad (5.34)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung kann nur linear sein. Mit einem linearen Konzentrationsprofil wird die Gleichung für den Strom an einer Elektrode:

$$I = -z_e DFA \nabla c \quad (5.35)$$

vereinfacht zu:

$$I = -z_e DFA \frac{c_I - c_{II}}{d} \quad . \quad (5.36)$$

Eine weitere Vereinfachung ist möglich, unter der Annahme, dass die Redoxmediatorkomponente, welche die Minorität bildet, an einer Elektrode praktisch vollständig abreagiert. Dann kann diese Konzentration an der Elektrode gleich null gesetzt werden und es folgt:

$$I = -z_e DFA \frac{2\bar{c}}{d} \quad . \quad (5.37)$$

Hier folgt nun also eine indirekte Proportionalität des Stromes zum Elektrodenabstand im stationären Zustand, wobei \bar{c} die Durchschnittskonzentration der Minoritätskomponente des Mediators ist. Dieses Verhalten ist ebenfalls bekannt und wurde zum Beispiel bereits von Konopka et. al und Anderson et. al beschrieben [18, 27]. In Abbildung 5.8 ist der inverse Strom gegen den Elektrodenabstand aufgetragen und verdeutlicht, dass sowohl das Modell als auch die Sensorzelle das beschriebene Verhalten für Abstände unterhalb der Diffusionsschichtdicke zeigen. Abweichungen röhren hauptsächlich von den Werten für den Diffusionskoeffizienten und Elektrodenabstandstoleranz her. Diffusionskoeffizienten werden in der Literatur üblicherweise für bestimmte Mediator- und Elektrolytkonzentrationen angegeben und gelten demnach auch nur für bestimmte Inonenstärken. Verwendet wurden Diffusionskoeffizienten für 1 M KCL bestimmt durch Konopka und McDuffie [18] für die Berechnungen. Mit 0,75 M K^+ in Lösung aus 0,25 M K_2CO_3 und 0,25 M $KHCO_3$ des Elektrolyten und zusätzlichen 0,1 bis 0,4 M K^+ aus dem Mediator ($K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$) kommt die K^+ Konzentration in den verwendeten Lösungen der von Konopka und McDuffie benutzten sehr nahe.

Die zweite Fehlerquelle an dieser Stelle ist die Einstellgenauigkeit des Elektrodenabstandes. Der beschriebene Messaufbau der variablen Schichtzelle besitzt eine typische Ungenauigkeit von bis zu ± 2 µm, welche auf die Unsicherheit bei der Nullpunkttermittlung zurückzuführen ist (siehe Kapitel 4.3.3).

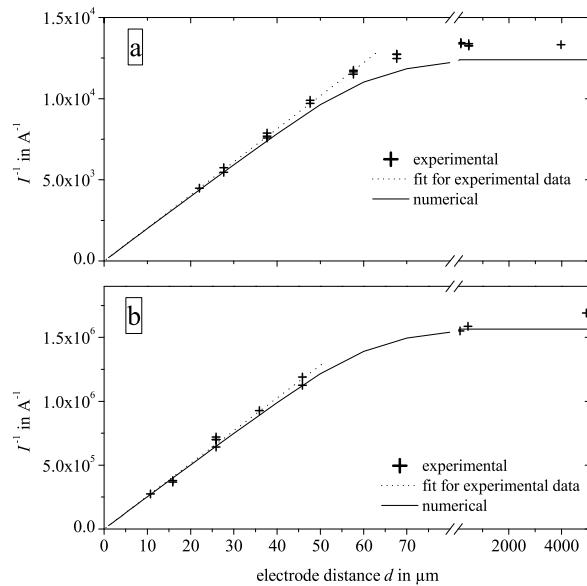


Abbildung 5.8: Inverser Elektrodenstrom gegen Elektrodenabstand. Direkte Proportionalität gilt solange das Redoxcycling stattfinden kann. Ab Abständen größer 100 μm ist dies nicht mehr der Fall.

5.3.4 Strom in Abhängigkeit vom Redoxmediatorverhältnis

In den Abbildungen 5.9a, b und c ist die Abhängigkeit des Stroms vom Verhältnis der Redoxmediatorkomponenten dargestellt. Es wurden Werte für drei Mediatorgesamtkonzentrationen c_{bulk} mit der variablen Schichtzelle aufgenommen. Während die Werte für $c_{\text{bulk}} = 100 \text{ mM}$ sehr gute Übereinstimmung mit den numerisch ermittelten finden (Abbildung 5.9a), beginnen die Werte für niedrigere Mediatorgesamtkonzentrationen ($c_{\text{bulk}} = 10 \text{ mM}, 1 \text{ mM}$) abzuweichen (Abbildung 5.9b und c). Dieser Trend setzt sich fort und ist auf die immer stärker in den Vordergrund tretenden Randeffekte, wie Nebenreaktionen und ähnliches, zurückzuführen [32].

Verunreinigungen und die Bildung von Kaliumferrocyanid ($K_4[Fe(CN)_6]$) durch Wandeffekte verstärkt durch die ungünstigen Oberflächen-Volumen-Verhältnisse im Sensorkanal führen zu weiteren Fehlern in den Bereichen großer $c_{\text{ox}}/c_{\text{red}}$ Verhältnisse, welche sich in den Randbereichen des Diagramms wiederfinden. Diese Effekte können durch definierte Initialisierung vermieden werden, was in der variablen Schichtzelle nicht vorgenommen wurde. Asymmetrien in den Messwerten sind damit zu begründen, dass Kaliumferricyanid ($K_3[Fe(CN)_6]$) ein stärkeres Oxidationsmittel ist. [32]

ähnliche Ergebnisse lieferten Untersuchungen mit den Grabenzellen. Um die Abweichungen in allen Bereichen zu verdeutlichen, sind in Abbildung 5.10 Stromwerte logarithmisch über die Konzentration einer Mediatorkomponente abgetragen. Die Streuung der Messwerte bei theoretisch identischen Messparametern sind auf die Toleranz in den Konzentrationen bei der Lösungszubereitung zurückzuführen. Die sehr gute Übereinstimmung bei sehr kleinen Kaliumferrocyanidkonzentrationen (1 nmol/L) ist auch auf die Initialisierung vor der eigentlichen Messung zurückzuführen. [32] Das Modell wird hier also ebenfalls bestätigt.

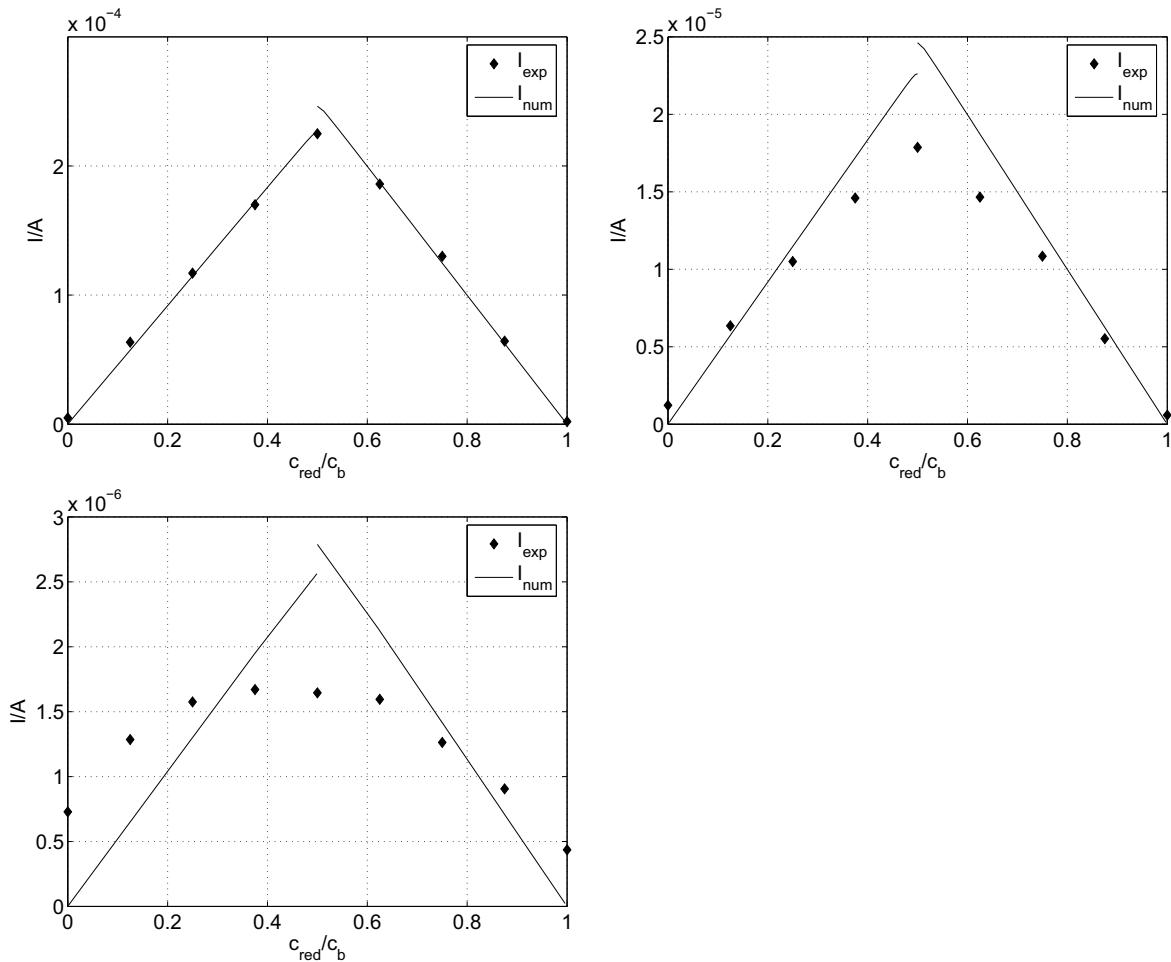


Abbildung 5.9: Experimentell am variablen Elektrodenaufbau und numerisch ermittelte Stromwerte zu verschiedenen Konzentrationsverhältnissen von Kaliumferricyanid und Kaliumferrocyanid. Die Summe beider Konzentrationen ist konstant mit **a**: $c_{\text{bulk}} = 100 \text{ mM}$, **b**: $c_{\text{bulk}} = 10 \text{ mM}$ und **c**: $c_{\text{bulk}} = 1 \text{ mM}$. Alle Kurven sind geplottet gegen c_{red} (Kaliumferricyanid). Werte wurden nach 0,5 s Messzeit genommen, bei $U = 250 \text{ mV}$, $d = 20 \mu\text{m}$. Für numerische Werte wurde bei $c_{\text{red}} < 50\%$: $D = D_{\text{red}} = 6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $c_{\text{red}} > 50\%$: $D = D_{\text{ox}} = 6,53 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. [62]

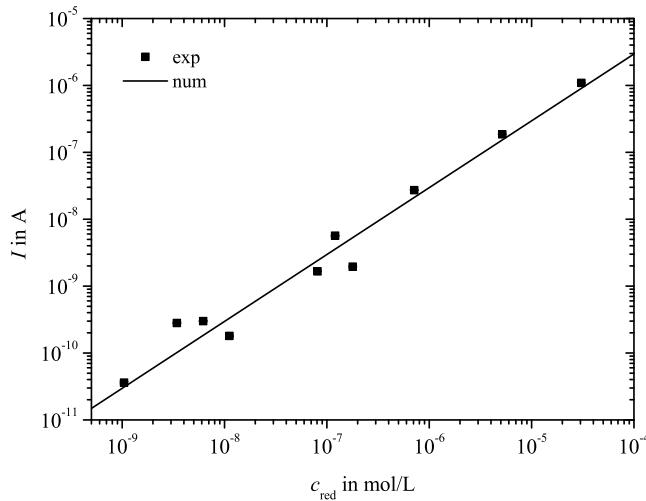


Abbildung 5.10: Sensorsaufbau mit geätztem Graben (K31). Messstrom nach ca. 3 s gegen berechnete Konzentration an c_{red} in doppelt logarithmischer Darstellung. [32]

5.3.5 Konzentrationsprofile

In Abbildung 5.11 sind die sich ausbildenden Konzentrationsprofile der Mediatorkomponenten normalisiert auf die Mediatorgesamtkonzentration, zu drei Zeitpunkten dargestellt. Vor dem stationären Zustand, welcher durch den linearen Konzentrationsverlauf gekennzeichnet ist, entsprechen die Konzentrationsprofile denen an amperometrisch betriebenen Elektroden (z.B. Abbildung 2.1). Dies ist plausibel, da die Elektrodenkonfiguration im redoxcyclischen Betrieb prinzipiell die gleiche ist wie im amperometrischen Betrieb. Der wesentlichste Unterschied ist der Abstand der Elektroden, welcher bei amperometrischen Sensoren das Einstellen eines stationären Zustandes mit linearen Konzentrationsprofilen praktisch verhindert.

Der stationäre Zustand bei amperometrischen Sensoren mit normalerweise großem Elektrodenabstand kann sich theoretisch in Abhängigkeit von Elektrodenfläche nach extrem langer Zeit einstellen. Dies wird jedoch durch natürliche Konvektion meist verhindert. [21]

5.3.6 Stromverhalten in Abhängigkeit von der Analytkonzentration

Alle bisher genannten Eigenschaften gelten für Modell A (kartesische Koordinaten) ebenso wie für Modell B (Zylinderkoordinaten) ohne Analyteintritt. Die Auswirkungen des Analyteintritts, welcher in Modell B (Grabenzelle) implementiert wurde, auf das Konzentrationsprofil ist in Abbildung 5.12a und b dargestellt. Aufgrund des geringen Elektrodenabstandes ist das Profil zwischen den Elektroden bereits konstant linear, wenn der analytbedingte Anstieg der Konzentration der Minoritätskomponente die Elektroden erreicht (Abbildung 5.12a). Ab diesem Moment beginnt der Strom kontinuierlich anzusteigen (Abbildung 5.13). Aus den Gleichungen (5.22) und (5.11) lässt sich dabei ein integraler Zusammenhang zwischen Analytkonzentration außerhalb des Sensors und dem Messstrom herleiten. Betrachtet man die gemittelte Minoritätskon-

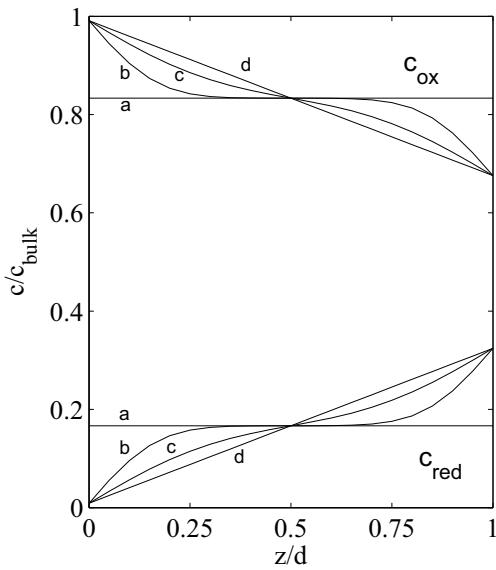


Abbildung 5.11: Auf die Gesamtkonzentration c_{bulk} normierte Konzentrationsprofile von c_{ox} und c_{red} zwischen zwei Arbeitselektroden zu verschiedenen Zeiten t , a: $t = 0 \text{ s}$, b: $t = 0.005 \text{ s}$, c: $t = 0.02 \text{ s}$ und d: $t = 0.5 \text{ s}$.

zentration \bar{c} im Sensorkanal, entfällt der Diffusionsterm in (5.22) zu:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = \pm \frac{D_M A_M}{V} \frac{c_{\text{analyt}}}{b} . \quad (5.38)$$

Nach zeitlicher Integration wird daraus:

$$\bar{c} = \pm \frac{D_M A_M}{Vb} \int c_{\text{analyt}} dt . \quad (5.39)$$

Eingesetzt in die Gleichung (5.11) zur Berechnung des Stroms an einer Elektrode ergibt sich:

$$I = \mp 2z_e DF \frac{D_M A_M A_{\text{elektrode}}}{dVb} \int c_{\text{analyt}} dt . \quad (5.40)$$

Demnach ist der Messstrom tatsächlich direkt proportional dem Zeitintegral der Analytkonzentration. In Abbildung 5.13 ist dies gut zu erkennen. Nach einer Totzeit beginnt der Strom zu steigen und nimmt einen konstanten Anstieg an, bedingt durch einen konstanten Analyteintritt. Der Vergleich mit einer experimentell aufgenommenen Strom-Zeit-Kurve bei Analyteintritt belegt die sehr gute Übereinstimmung mit der Realität.

Die Totzeit ist bedingt durch den Abstand zwischen Membran und den Arbeitselektroden, da dieser entscheidet wann der analytbedingte Konzentrationsanstieg die Elektroden erreicht. Interessant ist der Fakt, dass sobald die Konzentrationserhöhung die erste Elektrode zum Abreagieren erreicht, sie sofort über alle Elektroden im Sensor verteilt wird. Dies ist dadurch bedingt, dass zur Gegenreaktion immer alle gegensätzlich polarisierten Elektroden mit ihrer ganzen Fläche zur Verfügung stehen, auch wenn die erste Reaktion nur an einem kleinen Stück der Elektrodenfläche stattfindet. Abbildung 5.14 verdeutlicht dies anhand des Ladungsflusses in Lösung und Elektroden,

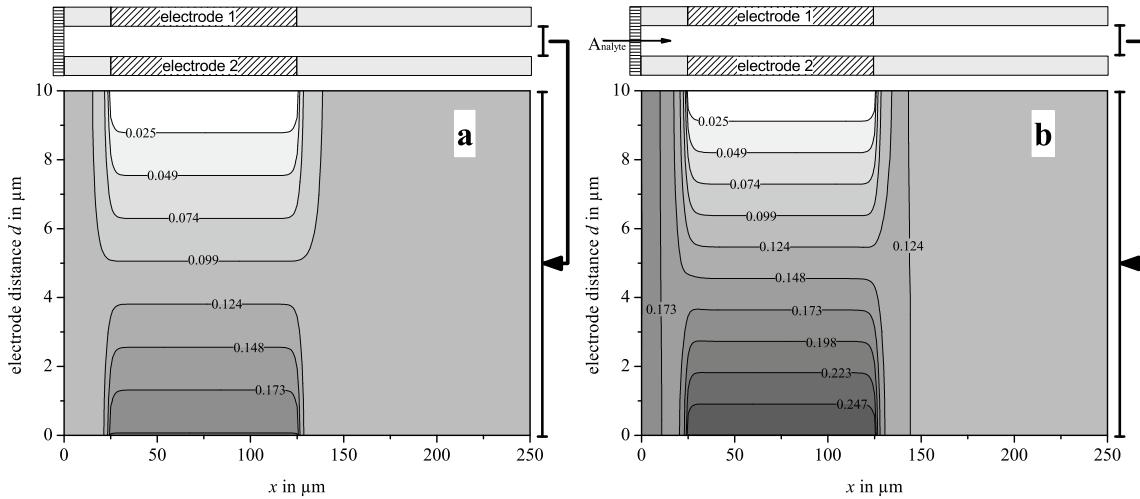


Abbildung 5.12: Isoplot der c_{red} Konzentration im Querschnitt entlang des Sensorkanals. Berechnet mit einer Spannung $U = 85 \text{ mV}$, $d = 10 \mu\text{m}$ bei **a**: $t = 0.5 \text{ s}$, **b**: $t = 3 \text{ s}$.

welcher die treibende Kraft für die rasche Verteilung ist. Dieser Effekt ist im Modell ebenfalls implementiert und ist in der gleichmäßigen Konzentrationsverteilung an den Elektrodenoberflächen zu jedem Zeitpunkt in Abbildung 5.12 wiederzufinden.

Das Modell wird durch den Vergleich mit experimentellen Daten und bereits bekanntem Verhalten bestätigt. Damit ist ein Modell mit zwei Geometrien, die Gratzelle und die variable Schichtzelle, entwickelt worden, mit deren Hilfe Strom und Konzentration in Abhängigkeit chemischer, elektrischer und konstruktiver Parameter untersucht werden können.

5.4 Resultierende Erkenntnisse für die Herstellung der Sensorzelle

5.4.1 Transientes Verhalten

Der erwähnte Verteilungseffekt hat zur Folge, dass der Sensor in der Ausführung als Gratzelle (Modell B) kaum Verzögerungszeiten, bedingt durch Transportvorgänge, aufweist. Lediglich eine Totzeit beim Eintauchen in eine neue Messlösung sollte beobachtbar sein. Diese Totzeit beeinflusst sowohl kontinuierliche Messungen als auch punktuelle Messungen in der Art, dass der Messwert später aber nicht langsamer der Analytkonzentration folgt. Der maßgebliche Faktor für die Größe der Totzeit ist der Abstand zwischen Membran und der ersten Arbeitselektrode. Es gilt also diesen Abstand gering zu halten für kleine Totzeiten.

5.4.2 Abhängigkeiten des Stromanstieges

Aus Gleichung (5.40) wird deutlich, dass die Stromänderung die Information über die Analytkonzentration enthält. Geht man im Normalfall von langsam Änderungen der

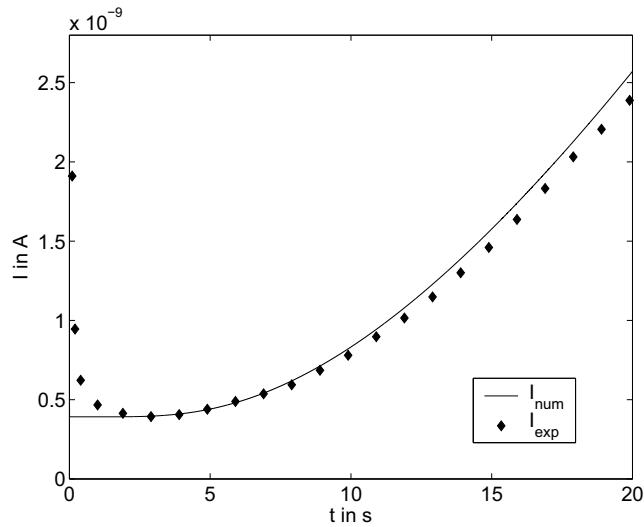


Abbildung 5.13: Experimentell und numerisch ermittelter Strom bei Analyteintritt in die Grabenzelle.

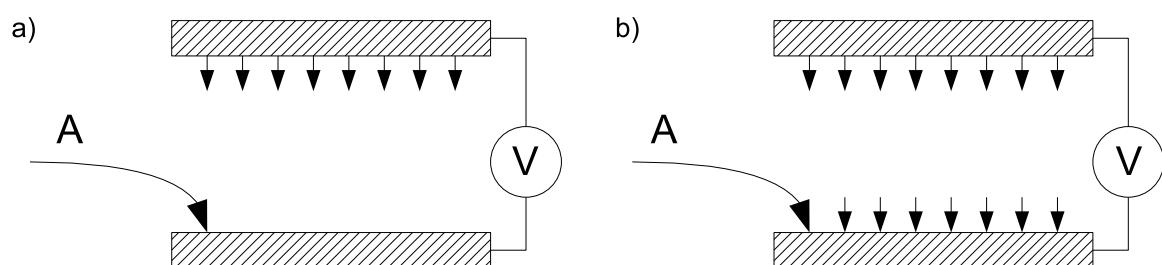


Abbildung 5.14: Schematische Darstellung der Verteilung der Minorität zwischen den Arbeitselektronen.

Analytikonzentration aus, kann diese als quasikonstant betrachtet werden, so dass die Lösung des Integrals für einen einzigen Messzyklus lautet:

$$I = -2z_e DF \frac{D_M A_M A_{\text{elektrode}}}{dVb} c_{\text{analyt}} t . \quad (5.41)$$

Neben der Analytikonzentration haben der Elektrodenabstand d , die Membraneigenschaften D_M , A_M , b , V , die Elektrodenfläche $A_{\text{elektrode}}$ und die Eigenschaften des Redoxmediators D , z_e wesentlichen Einfluss auf den Stromanstieg.

5.4.2.1 Elektrodenabstand

Aus der Abbildung 5.10 und Gleichung (5.37) konnte bereits der indirekt proportionale Zusammenhang zwischen Strom und Elektrodenabstand abgeleitet werden. Aus dieser Beziehung folgern zwei Sachverhalte. Zum Einen erhält man bei sehr kleinen Abständen große Ströme und damit ein gut messbares Signal. Dies hat jedoch eine Grenze in der Machbarkeit und in dem Fakt, dass der Kanalquerschnitt eine Mindestgröße nicht unterschreiten darf. Letzteres begründet sich mit den anfallenden Reaktionsprodukten bei der Reaktion zwischen Analyt und Redoxmediator nach Eintritt in den Sensor. Ist der Kanalquerschnitt sehr klein, so ist das Volumen der Lösung im Kanal gering und ist durch Konzentrationsänderungen bei Analyteintritt stark beeinflusst. Hinzu kommt, dass der geringe Kanalquerschnitt ein Abdifundieren der Reaktionsprodukte in den Sensorbulk erschwert. (Dieses Problem wird durch den Redoxcyclischen Verstärker gelöst, welcher jedoch für den hier betrachteten Sensor noch nicht relevant ist. Mehr dazu in [32].)

Zum Anderen schlägt sich jedes Prozent Abweichung im Elektrodenabstand mit nahezu einem Prozent Abweichung im Strom nieder (Gleichung (5.42)). Bei Fertigungstechnologien mit Fehlern größer einem Prozent ist damit eine aufwendige Kalibrierung eines jeden hergestellten Sensors notwendig.

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\Delta d}{d + \Delta d} \quad (5.42)$$

5.4.2.2 Membran

Betrachtet man den Einfluss der Membran auf den Anstieg, so erscheint die Vergrößerung der Membranfläche, und in der Regel damit auch die Vergrößerung des Kanalquerschnittes, günstig für einen größeren Stromanstieg. Dem laufen jedoch zwei Dinge zuwider. Erstens entscheidet die Größe der Sensoröffnung, welche komplett mit der Membran bedeckt ist, über die äußeren Diffusionseigenschaften des Sensors. Ist die Öffnung, also der Querschnitt, zu groß, verliert der Sensor seine Eigenschaften als Mikrosensor. Zweitens läuft mit der Erhöhung des Querschnitts eine Erhöhung des Elektrodenabstandes einher, welche der Vergrößerung des Stromanstieges zuwider läuft. Die Idee, den Sensoreingang konisch zu gestalten, kann beide Tendenzen positiv vereinen. Jedoch wird dies auf Kosten der Totzeit geschehen. Abhilfe schafft teilweise eine Umformung in einen schmalen langen Querschnitt, welcher die Mikrosensoreigenschaften erhält und bei geringem Elektrodenabstand eine akzeptable Membranfläche zulässt. Die in Kapitel 4 vorgestellten Grabenzellen realisieren diesen Kompromiss mit

einem Aspektverhältnis zwischen Kanalbreite und -höhe (Elektrodenabstand) von circa 100.

Eine andere wesentliche Eigenschaft der Membran ist ihre Dicke. Sie geht ebenfalls indirekt proportional in den Strom ein. Eine Verringerung der Membrandicke ist zum großen Teil abhängig von ihrer Öffnungsgröße und der Wahl des Materials für diese. Das Verhältnis zwischen Öffnungsgröße und Membrandicke wirkt sich direkt auf die Stabilität der Membran aus, so dass je nach Material eine bestimmte Dicke nicht unterschritten werden darf. Das Material bestimmt ebenso den Diffusionskoeffizienten, die Permeabilität und die Selektivität. Daher wird die Wahl des Membranmaterials vorrangig Kriterien wie Selektivität und Transporteigenschaften unterliegen, so dass eine Optimierung des Stromanstieges an ihr nicht ansetzen sollte.

5.4.2.3 Elektroden

Eine weitere Möglichkeit den Anstieg zu vergrößern, liegt in der Vergrößerung der Arbeitselektrodenfläche im Sensor. Die Grenze ist hierbei offensichtlich die Ausdehnung des Sensorkanals. Daher sollten sich die Elektrodenflächen möglichst über die gesamte Breite des Kanals erstrecken. Die zweite Dimension der Elektrodenfläche ist die Länge des Kanals. Eine möglichst große Länge führt zu großen Elektroden. Jedoch hindert sie ebenfalls die bereits erwähnte Abdiffusion von Reaktionsprodukten.

5.4.2.4 Redoxmediator

Die Eigenschaften des Redoxmediators, also der Diffusionskoeffizient und die Ladungsübergangszahl, sind stark an den zu detektierenden Analyten gebunden und werden in den seltensten Fällen eine Auswahl zulassen. Daher stellen sie keine geeignete Möglichkeit zur Optimierung dar.

Abschließend lassen sich fünf Strukturparameter anführen, die es innerhalb der genannten Grenzen zu optimieren lohnt:

1. Elektrodenabstand,
2. Arbeitselektrodenfläche,
3. Membranfläche,
4. Membrandicke und
5. Abstand Sensoröffnung/Membran zu den Arbeitselektroden.

5.4.3 Ergebnis

Das vorliegende mathematische Modell der redoxcyclischen Messmethode bildet mit Hilfe zweier Geometrien für rotationssymmetrische und rechtwinklige Elektroden- bzw. Sensorformen den redoxcyclischen Sensor gut ab. Es lässt Voraussagen zu Einflüssen von Strukturparametern zu, wie Elektrodenabstand, -größe und -anordnung, und einigen elektrochemischen Faktoren, wie verwendeter Redoxmediator, Analytkonzentration

und verwendeter Elektrodenspannungen. Mit Hilfe des Modells konnten erfolgreich Optimierungen hinsichtlich der Struktur als auch der elektrochemischen Parameter [32, 63] durchgeführt werden. Weiterhin belegt das Modell auf mathematischem Wege den von Jeroschewski et. al. in [2] postulierten integralen Zusammenhang zwischen der Analytkonzentration und dem Messstrom an den Arbeitselektroden.

Die bereits erwähnte rasche Verteilung der zweiten Redoxmediatorkomponente (Minorität), welche durch das mathematische Modell veranschaulicht wird, konnte so weiterentwickelt werden. Nur eine kleine Fläche nahe dem Sensoreingang ist notwendig, um das Redoxcycling in Gang zu bringen. Wichtig dabei ist die Verbindung über den Ladungsfluss mit dem gesamten Stromkreis. Diese Verbindung kann ebenso durch einen isolierten Leiter erfolgen, so dass einer Abtrennung einer kleinen Elektrodenfläche (Nebenelektrode) nichts im Wege steht. Das Resultat ist eine einzelne Elektrode in Nähe des Sensoreingangs, welche das Redoxcycling in einem entfernten elektrisch und elektrochemisch gekoppelten Elektrodensystem in Gang setzt (Abbildung 5.15). Diese Vorgehensweise wurde 2004 erfolgreich von unserer Arbeitsgruppe zum Patent eingereicht [3].

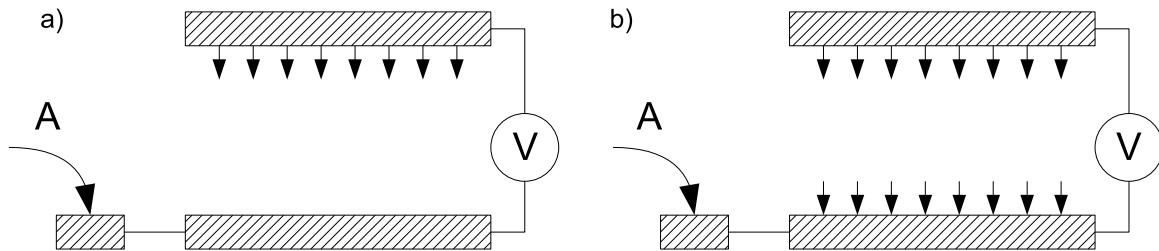


Abbildung 5.15: Schematische Darstellung der Verteilung der Minorität zwischen den Arbeitselektroden bei abgetrennter Nebenelektrode.

6 Konzept des redoxcyclischen Sensors

6.1 Einordnung des redoxcyclischen Sensors

Der redoxcyclische Sensor ist ein chemischer, genauer ein redoxchemischer Sensor. Da die Sensorzelle in sich kein Transducer im Sinne der ANSI MC6.1 1975 “Electrical Transducer Nomenclature and Terminology“ “a device which provides a usable output in response to a specified measurand“ [64] ist, soll im weiteren Gebrauch der Begriff redoxcyclischer Sensor sowohl die Sensorzelle, als auch die notwendige Analog- und Digitalelektronik, wie die Analog-Digital-Umsetzer und die Busschnittstelle umfassen.

6.2 Signalfluss im redoxcyclischen Sensor

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln 2 und 3 ersichtlich wurde, benötigt die Sensorzelle des redoxcyclischen Sensors eine betriebsmodusabhängige Spannungsversorgung, um einen messbaren Wert zu liefern. Abbildung 6.1 zeigt dazu das Signalfussdiagramm für den redoxcyclischen Sensor, welches neben den für Sensoren üblichen Komponenten Signalerfassung und -konditionierung, Dateninterface und (G)UI, weiterhin die Komponenten Signalbewertung und Zeitsteuerung und Stimulation aufweist. Eine Signalbewertung ist in Anbetracht der Tatsache notwendig, dass die elektrische betriebsmodusbedingte Stimulation der Sensorzelle teilweise in Abhängigkeit des Messwertes erfolgen muss. Dies schließt die wiederkehrende Initialisierung der Sensorzelle ein.

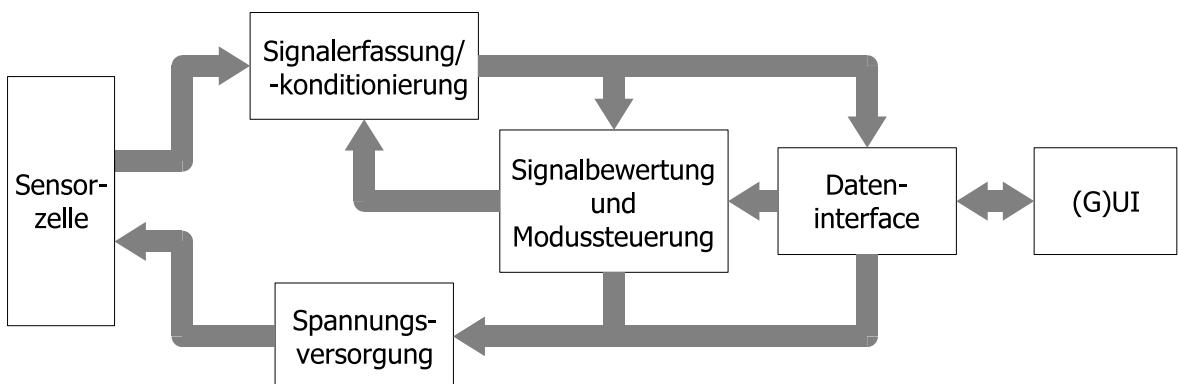


Abbildung 6.1: Signalfussdiagramm des redoxcyclischen Sensors.

6.3 Signalform

6.3.1 Konzentrationsabhängigkeit des Messtroms

In Kapitel 5 wurde die Gleichung (5.40) hergeleitet, welche unter anderem den Zusammenhang zwischen Analytkonzentration und Strom an den Arbeitselektroden im Falle des Redoxcyclings wiedergibt. Demnach ist der Strom dem Zeitintegral der Analytkonzentration im eingeschwungenem Zustand proportional. Der Umkehrschluss, dass die Analytkonzentration der ersten Ableitung des Stroms entspricht, lässt sich schnell durch Umstellen der Gleichung (5.40) zu:

$$c_{\text{analyt}}(t) = \mp \frac{1}{k} \frac{\partial I}{\partial t} \quad , \quad k = 2z_e DF \frac{D_M A_M A_{\text{elektrode}}}{dVb} \quad (6.1)$$

zeigen. Das Vorzeichen ergibt sich je nachdem mit welcher Redoxmediatorkomponente der Analyt reagiert. Messgröße ist demnach die Ableitung des Stroms an den Arbeitselektroden nach der Zeit. Das Konzentrationsintegral ist im Betrag monoton steigend, da die Analytkonzentration immer einen positiven Wert annimmt und Analyt in den Sensor eindringt und dort verbraucht wird. D.h., dass die Ableitung des Stroms zwar Null werden (kein Analyt vorhanden) jedoch nicht die Richtung umkehren kann und damit selbst ebenfalls monoton ist.

Das zeitlich integrale Verhalten ist aus messtechnischer Sicht sehr vorteilhaft. Geringe Anstiege lassen sich durch Erhöhung der Messzeit detektieren. Die dazu vorausgesetzte konstante Analytkonzentration ist quasi gegeben, da chemische Prozesse im Sekunden- und Minutenbereich ablaufen, die Messung jedoch im Millisekundenbereich. [65]

Aus den Messungen von Spilker [32] (Abbildungen 4.32, 4.33, 4.34) kann die Größenordnung des Stromanstieges zunächst auf $\partial I / \partial t = 1 \mu\text{A}/\text{s}$ plus minus eine Größenordnung bei einem Absolutstrom von 10 - 100 nA abgeschätzt werden.

6.3.2 Transiente Vorgänge und Grundstrom im Messmodus

Die Gleichung (6.1) berücksichtigt keine schnellen transienten Vorgänge, Grundstrom und Querempfindlichkeiten. Transiente Vorgänge treten jedoch bei jeder Veränderung der Spannungen an den Elektroden auf, wie die experimentellen als auch durch Simulation gewonnenen Daten zeigen (Abbildungen 4.32, 4.33 und 5.5). Dazu zählt natürlich auch das Schalten der Spannung von unbestimmt¹ auf einen vorgegebenen Wert. Dabei stellen sich an den Elektroden neue Elektrodenpotentiale ein, was mit einem Stromfluss verbunden ist. Dieser Strom ist bestimmt von einem Maximalwert im Schaltmoment² und einem schnellen Abklingen auf nahezu Null. Prinzipiell können die transienten Vorgänge mit denen am Kondensator verglichen werden, d.h., die Spannung kann nicht springen sondern der Strom. Die gängigen elektrischen Ersatzschaltbilder der elektrochemischen Elektroden tragen diesem Verhalten Rechnung. [66, 67]

Einen weiteren Beitrag zum Messsignal liefert der Grundstrom. Er ist im Wesentlichen abhängig vom (Leit-)Elektrolyten im Sensor und praktisch konstant im Betrag.

¹aus elektrotechnischer Sicht

²siehe Austauschstromdichte an Elektroden und Kapazitätsströmen verursacht durch Elektrodengeometrie und Doppelschicht

Daher hat er keinen direkten Einfluss auf das Messsignal, bestimmt teilweise jedoch den notwendigen Messbereich. Elektrodengeometrie (Abstand der AE von der SE) aber vor allem das Elektrodenpotential an der SE haben einen großen Einfluss auf den Grundstrom (siehe Abbildung 4.34 und [32]). Die Annahme eines konstanten Grundstroms gilt folglich nur für den Zustand der optimalen Einstellung dieses Elektrodenpotentials.

Nach den Messungen von Spilker [32] kann der Grundstrom auf $I \ll 1 \mu\text{A}$ bei den hier verwendeten Elektrodengeometrien abgeschätzt werden.

Insgesamt ergibt sich ein prinzipieller Stromverlauf wie in Abbildung 6.2 dargestellt. Dem schnellen Abklingen des Umschaltstroms folgt der konzentrationsabhängige Anstieg, welcher das Messsignal enthält. Beide sind überlagert vom Grundstrom. [2]

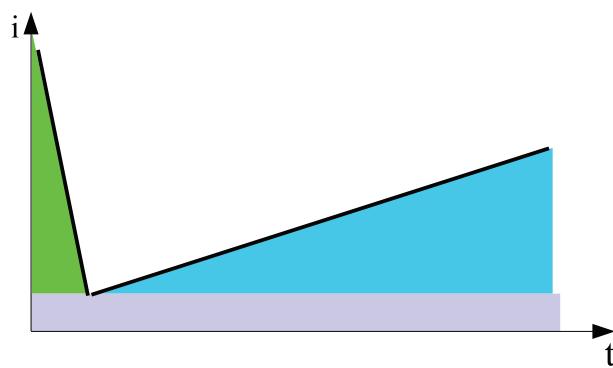


Abbildung 6.2: Strom-Zeit-Kurve beim redoxcyclischen Messen. Graublau: Grundstrom, Grün: Umschaltstrom, Blau: redoxcyclischer Strom.

6.3.3 Initialisierung

Für die Initialisierung sind die Arbeitselektroden und die Schutzelektroden kurzgeschlossen und werden gegenüber der Gegenelektrode mit der Initialisierungsspannung beaufschlagt. So wird die im Verlauf der Messphase gebildete Minoritätskomponente umgewandelt in die Majoritätskomponente. Dabei tritt ein Kurzschlussstrom zwischen AE und SE auf, welcher als Maß der im Sensorkanal angereicherten Minoritätskomponente dienen kann (Abbildung 6.3). [2]

Der Kurzschlussstrom entspricht dem Messstrom eines amperometrischen Sensors (Abbildung 6.3). Dies ist verständlich, da der Modus Ib Initialisierung in Kapitel 2 schaltungstechnisch bereits als identisch mit dem Modus II amperometrisches Messen erkannt wurde. Der Strom ist gekennzeichnet von einem Maximalwert am Anfang der Phase und klingt dann gegen einen vom ggf. einströmenden Analyten bestimmten Strom ab. Der Abfall des Stroms wird sehr schnell erfolgen, da das Reaktionsvolumen im Sensorkanal sehr klein ist mit ca. 10 - 40 Picolitern im Halbleiteraufbau 2.

In der Initialisierungsphase wird der Strome sehr klein sein, bedingt durch sehr kleine Analytkonzentrationen, für die der redoxcyclische Sensor angedacht ist. Die Größenordnung ist der (Sub)Nanoamperebereich.

6.3.4 Amperometrischer Modus

Wie bereits erwähnt ist der amperometrische Messmodus schaltungstechnisch identisch mit dem Initialisierungsmodus. Es treten prinzipiell die gleichen Ströme auf, wobei der Kurzschlussstrom zwischen AE und SE das Messsignal darstellt. Der Unterschied ist lediglich die Größenordnung des Stroms, welche für das amperometrische Messverfahren mit Mikroelektroden bei $I = 10 \text{ pA} - 100 \text{ nA}$ liegt. Für den redoxcyclischen Sensor mit einer verhältnismäßig großen Sensoröffnung wird der Bereich mit $I = 100 \text{ nA} - 1 \text{ mA}$ erwartet [4]. Weiterhin folgt der Strom nicht der Cottrell-Gleichung, da für den amperometrischen Modus die Größe der membranbedeckten Sensoröffnung ausschlaggebend für den Stofftransport ist. Da die Öffnung Dimensionen im Mikrometerbereich aufweist, gelten die Gleichungen für Strom an Mikroelektroden [14, 17]. Dennoch besitzt der Strom prinzipiell das gleiche Verhalten mit einem Anfangsspeak und dem Abfall auf einen festen Wert ungleich Null (Abbildung 6.3). Dieser Wert ist direkt abhängig von der Analytkonzentration.

6.4 Signalerfassung und -konditionierung

Der Messwert soll am Ausgang des Sensors digital vorliegen. Dazu ist eine Analog/Digitalumwandlung (ADU) und einer vorherigen Signalkonditionierung notwendig. Randbedingungen sind dabei ein hoher Dynamikbereich, ein hoher Ausgangswiderstand und die großen Zeitkonstanten der elektrochemischen Zelle. Der Dynamikbereich beträgt mit Eingangsströmen von 1 nA bis $500 \mu\text{A}$ ³ etwa 114 dB. Der Ausgangswiderstand der redoxcyclischen Zelle reicht mit besagten Strömen und Zellspannungen von bis zu 300 mV ⁴ vom Megaohmbereich bis hinunter in den Ohmbereich (circa $300 \text{ M}\Omega$ bis 100Ω). Die kleinsten Zeitkonstanten sind durch die schnellste auftretende Konzentrationsänderung des Messmediums gegeben. Da letztere hauptsächlich im Sekunden- und Millisekundenbereich angesiedelt sind [42], ist die Annahme der kleinsten Zeitkonstante mit 1 ms durchaus gerechtfertigt und lässt Spielraum für evtl. auftretende Effekte. Dazu zählen zum Beispiel Kapazitätsströme und die Verzögerungszeit der Analytkonzentrationsänderung. Um möglichst wenige Rückwirkungen auf die redoxcyclische Zelle

³siehe Anforderung № E7 und E8, Übersicht aller Anforderung auf Seite 17

⁴siehe Anforderung № E5

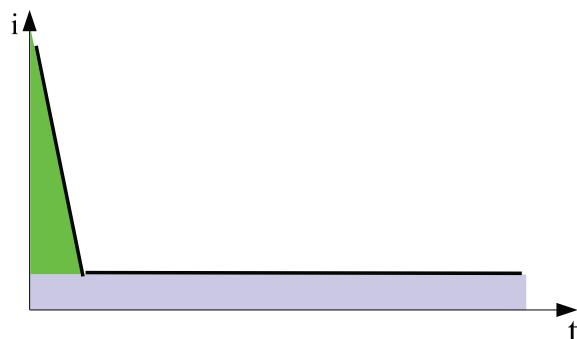


Abbildung 6.3: Strom-Zeit-Kurve für die Initialisierung zwischen AE und SE.

zu verursachen, sollte der Eingangswiderstand der Messschaltung gegen Null gehen, da so die maximale Stromübertragung gesichert wird. Auf diese Weise wird praktisch kein Spannungsabfall über dem Messeingang auftreten, welcher die Zellspannung und damit die elektrochemischen Verhältnisse in der Zelle verändern würde.

6.4.1 Strommessung mittels Ladungsmessung

Ein Strommessverfahren liegt in der Ladungsmessung innerhalb einer Zeiteinheit. Dazu eignet sich ein Integrator, welcher die Ladung über eine definierte Zeitspanne aufsummiert und als Spannung für die ADU zur Verfügung stellt. Um den geforderten Dynamikbereich zu erhalten, sollte die Auflösung des ADU hinreichend groß und damit die Genauigkeit und das Rauschverhalten entsprechend gut sein. Weiterhin kann eine variable Zeitspanne den Dynamikbereich erweitern. Ein Beispiel für eine integrierte Lösung ist der Sigma-Delta-Wandler DDC101 von Texas Instruments (TI). Dieser Schaltkreis kann bei einer Auflösung von 20 bit Ströme bis 7,5 µA umwandeln.

Problematisch an dieser Lösung sind die variablen Messzeiten, welche durchaus 500 ms betragen können (z.B. bei der Messung von 1 nA mit dem DDC101). Damit besitzt dieses Messverfahren zwar in etwa den benötigten Dynamikbereich, ist dabei jedoch zu langsam. Weiterhin wird der sich ändernde Eingangswiderstand des Integrators über eine Messzeitspanne sich negativ auf die Elektrodenverhältnisse auswirken.

6.4.2 Strommessung mittels logarithmischer Verstärker

Eine einfache Alternative bietet der logarithmische Verstärker, wie er oft für die Messung von Strömen an Photodioden über einen sehr großen Dynamikbereich von 80 bis 140 dB genutzt wird. Logarithmische Verstärker erlauben damit die Messung von Picoampere bis hin zu Milliampere mit nur einem Verstärkungspfad.

Die allgemeine Grundform der Übertragungsfunktion des logarithmischen Verstärkers ist:

$$U = k \log \left(\frac{i}{i_{ref}} + U_0 \right) \quad (6.2)$$

mit dem Anstieg k und dem Offset U_0 . Da die Übertragungsfunktion der folgenden Diskretisierung mittels ADU linear ist, ergibt sich ein insgesamt nichtlineares Verhalten. Dies bedeutet, dass die Auflösung mit steigendem Signal exponentiell sinkt.

$$\Delta i = i_2 - i_1 = i_{ref} \cdot \left(10^{\frac{U_2}{k}} - 10^{\frac{U_1}{k}} \right) \quad \text{mit} \quad U_2 = U_1 + LSB \quad (6.3)$$

$$\Delta i = i_1 \cdot \left(10^{\frac{LSB}{k}} - 1 \right) \quad (6.4)$$

Da das Ziel die Messung eines stetig steigenden Signals ist und der anschließenden Differenzenbildung, wird die Auflösung des Signals immer von der Auflösung des größten absoluten Zwischenwertes abhängen. Dies ergibt sich aus der diskreten Ableitung zur Ermittlung des gesuchten Stromanstieges:

$$\frac{\partial i}{\partial t} \approx \frac{i_2 - i_1}{t_2 - t_1} = \frac{1}{\Delta t} (i_2 - i_1) \quad . \quad (6.5)$$

Wobei sich die Diskretisierungsfehler Δi summieren und es gilt:

$$\Delta i = \Delta i_1 + \Delta i_2 \quad \text{mit} \quad \Delta i_1 \ll \Delta i_2 , \quad (6.6)$$

$$\Delta i \approx \Delta i_2 . \quad (6.7)$$

Prinzipiell ist der logarithmische Verstärker mit ADU durchaus geeignet für die Signalerfassung. Da das zu erwartende Stromsignal jedoch einen Grundstrom besitzt, welcher durchaus größer sein kann wie die zu messende Differenz, ist er für den redoxcyclischen Sensor untauglich.

6.4.3 Strommessung mittels programmierbarer linearer Verstärker

Eine quasikonstante Auflösung über einen möglichst großen Bereich ermöglicht ein programmierbarer linearer Verstärker. Programmierbare Verstärker erlauben ebenfalls die Messung von Signalen über den Dynamikbereich von 120 dB. Dabei werden zwei oder mehr Verstärkungswerte notwendig. Die kleinste Verstärkung wird durch den maximalen zu messenden Strom und dem maximalen Eingangssignal (Full Scale Range, FSR) des Analog/Digitalumwandlers vorgegeben. Die größte notwendige Verstärkung hängt vom LSB des ADU und dem kleinsten zu messenden Signal ab. Dabei gilt:

$$V_{min} = \frac{u_{FSR}}{i_{max}} , \quad (6.8)$$

$$V_{max} = \frac{u_{LSB}}{i_{min}} . \quad (6.9)$$

Überschneiden sich die Produkte aus Dynamikbereich und Verstärkung, so ist keine weitere mittlere Verstärkung notwendig, um den gesamten Signalbereich mit dem ADU erfassen zu können. Ist dies nicht der Fall, so müssen ein oder mehrere Zwischenwerte für die Verstärkung eingeführt werden. Für den notwendigen Bereich von 1 nA bis 500 µA erlauben nach obigen Formeln eine Auflösung von 12 bit bei ±2,048 V maximalem ADU-Eingangssignal und die zwei Verstärkungen von 1 MV/A und 1 kV/A die vollständige Abdeckung des Signalbereiches:

$$V_{max} = 1 \text{ MV/A} : [1 \text{ nA}..2 \mu\text{A}] , \quad (6.10)$$

$$V_{min} = 1 \text{ kV/A} : [500 \text{ nA}..1 \text{ mA}] . \quad (6.11)$$

Die Realisierung einer solchen Verstärkerstufe kann ein- oder mehrstufig erfolgen. In der einstufigen Ausführung muss die Strom-Spannungswandlung in den programmierbaren Verstärker integriert werden. Um den Eingangswiderstand klein zu halten und dabei die Verstärkungsumschaltung zu ermöglichen, kann ein invertierend beschalteter Operationsverstärker (OPV) mit umschaltbarer Rückführung verwendet werden. Sehr nachteilig wirkt sich dabei jedoch der Leckstrom des Schalters aus, da dieser durch die komplette Verstärkungskette mitgeführt wird (Abbildung 6.4).

Dieser Fehler kann durch eine mehrstufige Verstärkungskette verringert werden, da eine Mindestverstärkung von 1 kV/A notwendig ist. Um diesen Faktor wird der

Schalterleckstrom nicht mehr verstärkt. Weiterhin sind integrierte programmierbare Verstärker verfügbar, welche keine verstärkungsbedingten Leckströme aufweisen (z.B. PGA204, MCP6S21, AD624). [68]

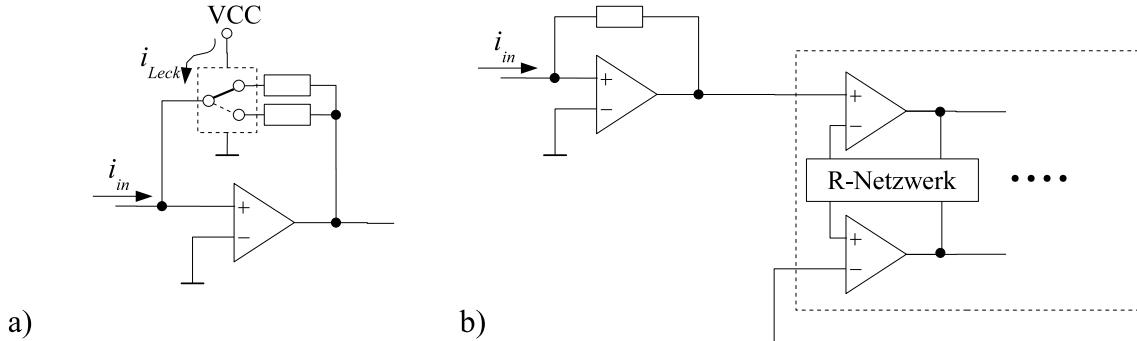


Abbildung 6.4: a) Einstufige und b) Zweistufige Verstärkungskette und auftretendem Schalterleckstrom.

Aus diesem Aufbau ergeben sich verschiedene Auflösungen je Verstärkungsfaktor. Im Bereich der größten Verstärkung (Gleichung 6.10) beträgt die Auflösung 1 nA. Für den Bereich geringerer Verstärkung verschlechtert sich die Auflösung genau um den Verstärkungsunterschied 1000 auf 1 µA.

6.4.4 Dynamikbereichserweiterung durch Stromkompenstation

Zur Kompensation von Offsetfehlern kann eine digital gesteuerte Stromquelle im Eingangspfad verwendet werden, wie in Abbildung 6.5 dargestellt. Auf diese Weise werden absolute Fehler aus den Verstärkern, als auch dem Grundstrom der redoxcyclischen Zelle herührend, reduziert.

Ziel der Messung ist jedoch die Ableitung des Stroms. Daher ist die Genauigkeit des Absolutwertes irrelevant, solange die relative Genauigkeit erhalten bleibt. Unter der Annahme eines für einen Messzyklus⁵ konstanten Offset und einer Linearisierung im Messpunkt ergibt sich:

$$i_1 = i_1(t) + i_0 \quad , \quad i_2 = i_2(t) + i_0 \quad , \quad (6.12)$$

$$\frac{\Delta i}{\Delta t} = \frac{i_2(t) + i_0 - i_1(t) - i_0}{\Delta t} = \frac{i_2(t) - i_1(t)}{\Delta t} \quad . \quad (6.13)$$

Das heißt, das Verhältnis benachbarter Werte, aus denen der Anstieg berechnet wird, muss der Auflösung entsprechend genau sein. Das heißt jedoch auch, dass es im Grunde irrelevant ist, ob die Messwerte einen gemeinsamen Offset aufweisen bzw. wie groß dieser ist. Wie in vorherigen Kapiteln bereits erwähnt, entfällt aufgrund dieses Umstandes der Grundstrom der redoxcyclischen Zelle aus dem Signal sobald der Anstieg berechnet wird. Ebenso entfiele jedoch ein dem Signal bewusst aufgeschalteter Offset. Mittels eines solchen Offsets ließe sich der Absolutwert des Stroms in den

⁵Ein Messzyklus umfasst die Dauer der redoxcyclischen Messphase und der anschließenden Initialisierung.

Bereich hoher Auflösung zurückführen, bevor dieser innerhalb der Messung aus dem Bereich hoher Auflösung herauszulaufen beginnt.

Die Offsetaufschaltung lässt sich mit Hilfe der eingangs beschriebenen Stromkompensation realisieren. Sie erweitert den Bereich hoher Auflösung genau um ihren eigenen Dynamikbereich, welcher sich durch geeignete Wahl des Digital/Analogwandlers (DAU) maximieren lässt. Für den Bereich hoher Auflösung von 1 nA bis 2 μ A ist es sinnvoll, in 0,5 μ A Schritten den Offset einzustellen. Auf diese Weise kann die Schrittweite gegebenenfalls den aktuellen Messparametern angepasst werden. Mit einem 12 bit DAU erweitert sich so der Messbereich auf 2 mA.

Das Resultat ist ein Messbereich von 2 mA mit einer Auflösung von 1 nA. Die Genauigkeit hingegen ist geringer gegenüber fehlender Kompensation oder Offsetaufschaltung und hängt von den Offsets der Verstärkungskette, welche nun nicht mehr ausgeglichen werden, und von der Genauigkeit des DAU und Spannungs/Stromwandlers ab. Die absolute Genauigkeit ist jedoch kaum ausschlaggebend, da der Stromanstieg, genauer dessen Ableitung, Ziel der Messung ist. Wie in Gleichungen 6.12 und 6.13 gezeigt, fällt ein absoluter Fehler aus dem Ergebnis heraus, vorausgesetzt er ist in beiden Einzelwerten gleich groß. Für die Messung heißt das, dass die Fehlerdrift innerhalb eines Messzyklus klein sein muss. Die relative Genauigkeit, die Konstanz der Verstärkung, hat keinen größeren Einfluss gegenüber der Messung ohne Stromkompensation.

Für den redoxcyclischen Betrieb für den die Stromänderung an den Arbeitselektroden das Maß für die Konzentration darstellt, ist die Strommessung mit Dynamikbereichserweiterung scheinbar am besten geeignet. Da im amperometrischen Betrieb der Absolutwert des Stroms proportional der Konzentration ist, kann mit derselben Messschaltung die Strommessung mittels programmierbarer linearer Verstärker mit Offsetkompensation umgesetzt werden. Somit profitieren beide Betriebsarten von den Vorteilen dieses Aufbaus. Im redoxcyclischen Betrieb steht die konstante Auflösung über den gesamten Dynamikbereich und für den amperometrischen Betrieb die hohe absolute Genauigkeit zur Verfügung.

6.4.5 Logische Darstellung der Signalerfassung und -konditionierung

Eine geeignete Form der Signalerfassung und -konditionierung für den Modus Ia redoxcyclisches Messen ist somit die variable Verstärkung mit Offsetkompensation, wie sie in Abbildung 6.5 dargestellt ist. Sie ermöglicht einen großen Dynamikbereich, eine hohe Verstärkung, eine damit verbundene hohe Auflösung und ermöglicht die Steigerung der Genauigkeit für Absolutwertmessungen durch Kompensation von Grundströmen und Offsets in der Verstärkerkette.

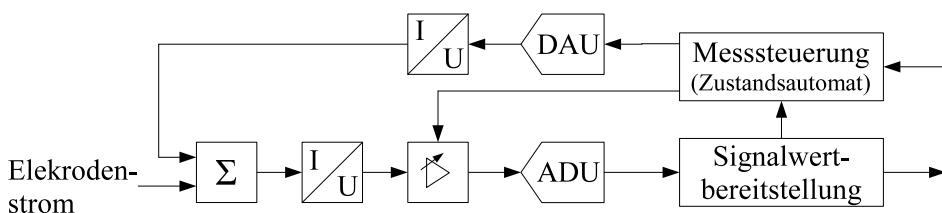


Abbildung 6.5: Gesamtschema Signalerfassung und -konditionierung.

Der bereits erwähnte Algorithmus zur Steuerung der Signalerfassung im Modus Ia redoxcyclische Messung ist in Abbildung F.1 und Tabelle F.1 (im Anhang Seite 167) als endlicher Zustandsautomat dargestellt. In dieser Form implementiert, deckt er sowohl positive wie auch negative Signalanstiege unabhängig vom gewählten Redoxmediator und Analyten ab.

In Abbildung 6.6 sind zwei typische Signalverläufe und das Resultat deren Aufzeichnung durch den Messalgorithmus wiedergegeben. Die Sprünge im Signalverlauf stören die Gewinnung des Messwertes immer für genau einen Messwert. Dies kann so belassen oder aber durch Fallen lassen dieses Wertes, rechnerische Offsetkorrektur, Filtern oder andere Verfahren korrigiert werden.

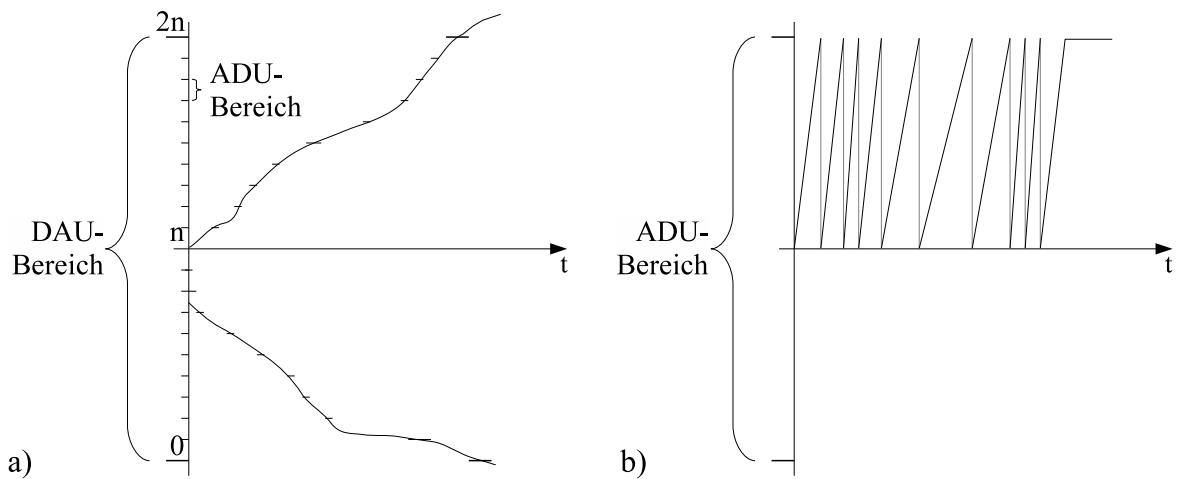


Abbildung 6.6: Beispielhafter Signalverlauf mit angegebenem DAU-Bereich innerhalb dessen der ADU-Bereich verschoben werden kann.

Der Messalgorithmus für die Modi Initialisierung und amperometrisches Messen ist in Abbildung 6.7 und Tabelle 6.1 ebenfalls als endlicher Zustandsautomat dargestellt. Dieser Automat berechnet eingangs die notwendige Stromkompensation und steuert im Verlauf der Messung die notwendige Verstärkung.

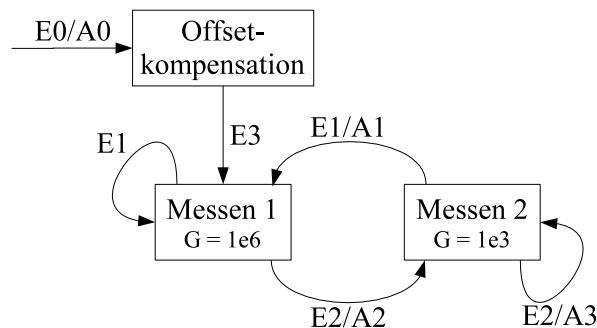


Abbildung 6.7: Zustandsautomat B zur Beschreibung der Offset- und Verstärkungssteuerung im Modus II amperometrisches Messen.

#	Beschreibung
E0	Start
E1	unteres Auflösungslimit erreicht
E2	oberes Auflösungslimit erreicht
E3	Kompensation fertig
A0	Initialisierung von ADU und DAU
A1	Erhöhen der Eingangsverstärkung
A2	Verringern der Eingangsverstärkung
A3	Meldung Erreichen des oberen Messlimits abschicken

Tabelle 6.1: Ereignis- und Aktionstabelle zum Zustandsautomat B - amperometrisches Messen

6.5 Spannungsversorgung der Sensorzelle

6.5.1 Spannungsquellen

In allen Betriebsmodi des Sensors benötigt die Sensorzelle eine oder zwei Spannungsquellen, um das Initialisieren, Messen und Schützen des Sensorraumes zu bewerkstelligen. Aus den Anforderungen № E5 und № E6⁶ leitet sich der Bedarf von bipolaren Spannungsquellen mit einem Spannungshub von bis zu ± 1 V bei einer Auflösung von 1 mV ab. Trotz der generell eher kleinen absoluten Ströme stellen die Elektroden der redoxcyclischen Zelle eine niederohmige Last dar. Ein typischer Strom über die Arbeitselektroden von $500 \mu\text{A}$ bei 50 mV resultiert in einem Innenwiderstand der Elektroden von nur 100Ω .

Die Steuerung der Spannung im Betrieb erfolgt durch einen DAU, um die benötigte Auflösung und Genauigkeit reproduzierbar zu gestalten. Da diese in der Regel keine niederohmigen Lasten direkt treiben können, empfiehlt sich ein Operationsverstärker (OPV) mit genügend niederohmigen Ausgangswiderstand als Ausgangspuffer. Eine typische Schaltung dazu findet sich in Abbildung 6.8.

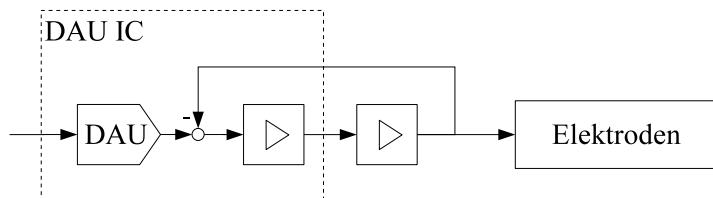


Abbildung 6.8: Gesteuerte niederohmige Spannungsquelle bestehend aus DAU und OPV, welcher innerhalb der Rückführung des DAU untergebracht ist, um Offset- und Gleichtaktfehler zu minimieren.

Dabei wird dem meist DAU internen hochohmigen OPV ein Treiber-OPV nachgeschaltet und in die Rückführung des DAU Ausgangs-OPV einbezogen. Dadurch degradiert der Treiber-OPV nicht die Genauigkeit des DAU. Um das dynamische Verhalten

⁶Übersicht aller Anforderung auf Seite 17

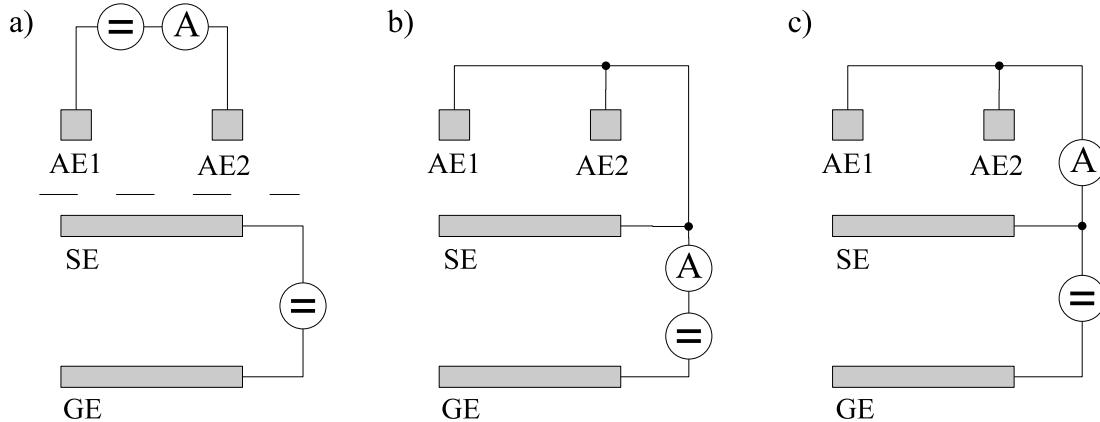


Abbildung 6.9: Elektrodenbeschaltung für den Halbleiteraufbau 2 mit Graben in allen drei Betriebsmodi: **a:** redoxcyclisches Messen, **b:** Initialisieren, **c:** amperometrisches Messen.

nicht zu beeinträchtigen, sollte der Treiber-OPV in etwa die gleiche Bandbreite aufweisen wie der DAU.

6.5.2 Verschaltung mit den Elektroden

In den Betriebsmodi werden jeweils andere Elektroden mit Spannungen beaufschlagt bzw. Ströme an ihnen gemessen. Abbildung 6.9 zeigt für alle drei Modi die notwendigen Spannungsquellen und ihre Verschaltung mit den Elektroden. Weiterhin sind die Punkte zur Strommessung angegeben.

Um die insgesamt zwei verschiedenen Punkte für Spannungsquellen zu realisieren, gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten:

1. beide Spannungsquellen aufbauen und nicht benötigte zu null Volt fahren und
2. beide aufbauen und nicht benötigte kurzschließen bzw. auftrennen.

Die Variante 1 ist nicht geeignet, da eine Spannungsquelle in Transistorschaltung sich nicht vollständig zu Null Volt fahren lässt. Jede Restspannung einer niederohmigen Quelle würde jedoch das elektrochemische Gleichgewicht in der Zelle verändern. Weiterhin ist eine galvanische Trennung zwischen den zwei Spannungsquellen im Modus Ia redoxcyclisches Messen gefordert (Anforderung № E7), was in dieser Variante nicht erreicht wird.

Die Variante 2 ist durchaus geeignet, da sie nicht mit Restspannungen behaftet ist und mit Hilfe geeigneter Schalter eine galvanische Trennung ermöglicht. Unumgänglich ist somit der Einsatz eines Schaltnetzwerkes, um die Elektroden in der geforderten Art und Weise zu stimulieren. In Abbildung 6.10 sind zwei Schaltungsmöglichkeiten dargestellt. Die erste ist lediglich eine Überlagerung der drei Elektrodenverschaltungen mit Schaltern in Zweigen, die nicht allen drei gemeinsam sind. Die zweite Schaltung ist reduziert um einen Strommesspfad. Da zu keiner Zeit mehr wie ein Strom für das Messsignal relevant ist, lohnt es sich durchaus einen Strommesspfad einzusparen. Je nach dessen Eigenschaften, kann sich jedoch der zusätzliche Schalter nachteilig auf die Genauigkeit auswirken.

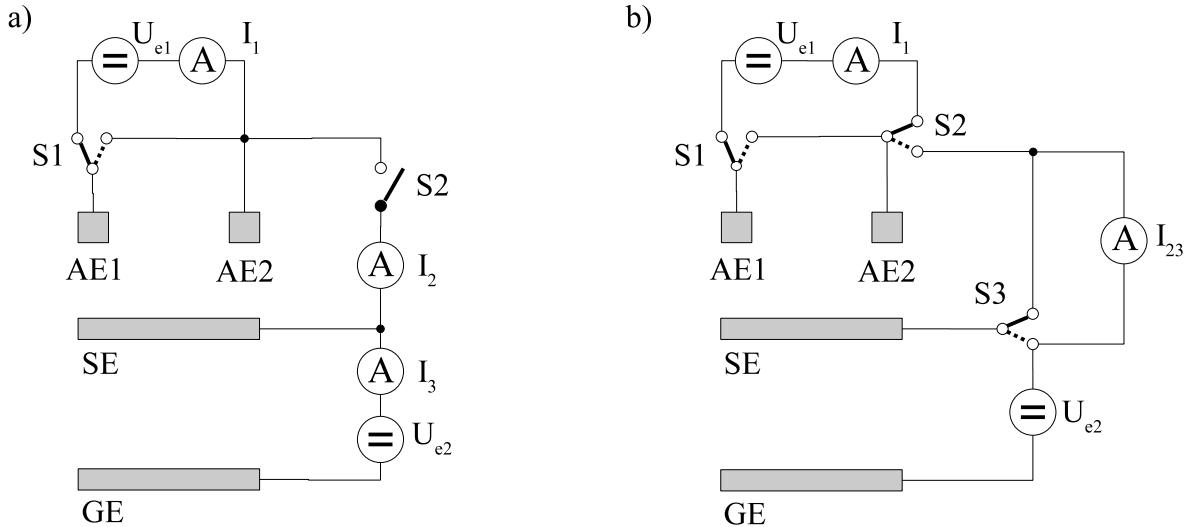


Abbildung 6.10: Elektrodenbeschaltung für alle drei Betriebsmodi mit Hilfe von Schaltern. **a:** als Überlagerung der drei Betriebsarten, **b:** optimiert auf zwei Strommesspfade.

Die Eigenschaften der verwendeten Schalter werden maßgeblich von den Eigenschaften der elektrochemischen Zelle bestimmt. Um die Impedanz nicht wesentlich zu verfälschen, sollte der Kontaktwiderstand R_{on} der Schalter kleiner einem Promille der Zellimpedanz sein. Bei einer unteren Zellimpedanz von 100Ω ergibt sich ein Kontaktwiderstand von maximal $0,1 \Omega$.

Die Isolationswiderstände der Schalter S1 und S3 bilden jeweils Parallelwiderstände zu den Innenwiderständen der Eingangs-OPVs der Strommessung und S1 zusätzlich zur Spannungsquelle U_{e1} . Da die Innenwiderstände der Eingangs-OPVs als auch der Spannungsquelle näherungsweise viel kleiner $1 \text{ k}\Omega$ angenommen werden können, führt ein typischer unterer Isolationswiderstand von $1 \text{ G}\Omega$ zu einem gegenüber dem Messstrom um den Faktor 10^6 kleineren Fehlerstrom. Der Isolationswiderstand des Schalters S2 dagegen belastet direkt die elektrochemische Zelle, indem er eine Verbindung zwischen den Lösungspotentialen an den Arbeitselektroden und der Schutzelektrode herstellt. Der über den Schalter fließende Ausgleichsstrom verändert so direkt die Konzentrationsverhältnisse an den Arbeitselektroden und damit den Messstrom zwischen ihnen. Der Fehlerstrom ist dabei proportional der Differenz der Lösungspotentiale, wobei der Isolationswiderstand des Schalters S2 einen Proportionalitätsfaktor darstellt. Für ein System mit einer Elektronenübergangszahl $z_e = 1$ und Verhältnisunterschiede zwischen den Konzentrationen des Redoxmediators von 1000 treten nach Gleichung 2.2 Potentialdifferenzen von circa 200 mV auf. Um die resultierende Belastung der Zelle auf weit weniger wie 1 nA zu reduzieren, muss der Isolationswiderstand $R_{off} \geq 1 \text{ G}\Omega$ sein.

Um Umschaltfrequenzen bis zu 10 Hz zu ermöglichen (Anforderung № E6⁷), sollten die verwendeten Schalter in der Lage sein, innerhalb 10 ms vollständig zu schalten.

⁷Übersicht aller Anforderungen auf Seite 17

6.5.3 Galvanische Trennung beim redoxcyclischen Messen

Unter Nutzung des optimierten Netzwerkes aus Abbildung 6.10b macht eine Modularisierung der Spannungsquellen und Strommesspfade Sinn, da sie jeweils nur in Kombination benötigt werden. Weiterhin werden sie in keinem Modus gemeinsam betrieben, d.h., sie besitzen kein gemeinsames elektrisches Potential. Bei genauerer Betrachtung der Abbildung 6.10b wird offensichtlich, dass effektiv lediglich die Arbeitselektroden (AE1, AE2) zwischen den Spannungsquellen bzw. Strompfaden hin- und hergeschaltet werden. Beide Module produzieren Messdaten, welche jedoch über nur ein Interface weitergegeben werden sollen. Daher stellt sich die Frage, an welcher Stelle die Trennung der Module erfolgen soll, im analogen oder digitalen Teil des Messpfades. Da die Trennung im analogen Pfad höhere Ansprüche an Rauschunterdrückung, Offsets und Verstärkungsfehler stellt, als der digitale Pfad, soll in letzterem die Trennung vollzogen werden. Näheres dazu in Kapitel 6.8.

6.6 Signalbewertung und Modussteuerung

6.6.1 Messwertberechnung im Modus Ia - redoxcyclisches Messen

6.6.1.1 Ansätze für die Kalibrierung

Aus den mathematischen Vorbetrachtungen in Kapitel 5 ging nach Gleichung 5.40 der Messstrom als Zeitintegral der Analytkonzentration hervor. In der Umkehrung lässt sich die Analytkonzentration nach Gleichung 6.1 aus dem Messstrom und der Zeit ableiten. Diese Gleichung zeigt die Abhängigkeiten des Stroms von verschiedenen Parametern, jedoch nicht der Spannung über den Arbeitselektroden. Die Spannung stellt jedoch einen wesentlichen Faktor dar, wie Spilker mit Hilfe des Modells aus Kapitel 5 herausfinden konnte [32]. Er gibt Kurven für einen Faktor an, um ihren Einfluss wiederzuspiegeln. Er beobachtete als weiteren Faktor den Diffusionskoeffizienten, welcher nur ungenügend in das Modell einfließen konnte. Ein weiterer Fehler ist durch Fremdstoffe im Sensorraum und im Messmedium zu erwarten, welche in der Lage sind, die Membran zu passieren. Sie werden teilweise durch Reaktion mit dem Redoxmediator oder eigenständig ein Redoxcycling verursachen. Für einen genauen Rückschluss von der Ableitung des Messstroms auf die Analytkonzentration ist demnach eine Kalibrierung notwendig. Um dies berücksichtigen zu können, werden in Gleichung 6.1 zwei Kalibrierkonstanten p_1 und p_2 eingefügt:

$$c_{\text{analyt}}(t) = \mp \frac{p_1}{k} \frac{\partial I}{\partial t} + p_2 \quad , \quad k = 2z_e DF \frac{D_M A_M A_{\text{elektrode}}}{dVb} \quad . \quad (6.14)$$

Dabei spiegelt p_1 proportionale Faktoren wie die angelegte Zellspannung und p_2 Fremdstoffe und andere Effekte, die das Redoxcycling erhöhen, wider.

6.6.1.2 Berechnung der Analytkonzentration

Die Umrechnung in Analytkonzentration kann nun anhand dieser Gleichung und zweier zu bestimmenden Kalibrierfaktoren erfolgen. Im Modus Ia redoxcyclisches Messen stehen prinzipiell drei Methoden zur Umsetzung der Gleichung 6.14 zur Verfügung.

Erstens kann die Zeit zwischen zwei Sprüngen im Signal (siehe Abbildung 6.6) gemessen und mit der Stromdifferenz zum Anstieg verrechnet werden. Die Sprünge im Signal lassen sich so direkt für die Messwertberechnung nutzen und stören nicht. Nachteilig an diesem Verfahren ist die Abhängigkeit von einem genügend großen und kontinuierlichen Analyteintritt in den Sensor, da ohne Signalanstieg kein Sprung erfolgt. Auch ein zeitweise kleiner Analyteintritt wirkt sich nachteilig auf die Samplerate aus, da kein neuer Messwert ohne Sprung generiert werden kann und die Samplerate nicht konstant ist. Da der Messstrom das Integral der Analytkonzentration widerspiegelt, verringert sich nicht die Auflösung in der Konzentration, sondern es findet lediglich eine zeitliche Mittelung des Konzentrationssignals statt.

Ein zweites Verfahren ist das Messen der Stromdifferenz innerhalb großer fester Zeitintervalle. Dies bietet den Vorteil einer konstanten anpassbaren Samplerate. Ein Problem stellen hier jedoch die Sprünge im Messsignal dar. Der systematische Messfehler geht gegen den halben Gesamtmeßbereich, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass im festgelegtem Zeitintervall der Strom nicht aus dem Gesamtmeßbereich läuft.

Setzt man einen maximalen messbaren Stromanstieg voraus, welcher vornehmlich durch die Dauer der Umschaltvorgänge geprägt sein sollte, so kann das Zeitintervall hinreichend klein gewählt werden, um einen Sprung innerhalb dieses Intervalls auszuschließen. Laut Messungen durch Spilker [32] sind bei optimaler Einstellung der Zellparameter wie Zellspannung, Schutzelektrodenpotential, Initialisierungsspannung und -dauer die transienten Vorgänge in einem Zeitraum von 20 ms abgeklungen. Damit definiert sich der kleinste Zeitintervall $\Delta t = 20$ ms bzw. die höchste Samplerate $f_S = 50$ sps.

In diesem dritten Verfahren bleiben die Signalsprünge weiterhin im Signal erhalten. Durch Extrapolation der Kurve vor dem Sprung und Abgleich der Kurve nach dem Sprung mit der extrapolierten Kurve können die Signalsprünge rechnerisch zweifellos beseitigt werden. Jedoch vernachlässigt man dabei die Einschwingzeiten der Stromkompensation durch DAU und OPV. Diese werden das Signal ebenfalls verfälschen, so dass das Fallenlassen der Messwerte für die Dauer des Sprungs und der Einschwingzeit die besten Resultate hervorbringt. Da chemische Vorgänge in flüssigen Medien sich selten im Zeitbereich von 20 ms abspielen [4, 64], ist keine wesentliche Konzentrationänderung des Analyten und somit Signaländerung zu erwarten. Daher können die nun fehlenden Messwerte mit dem letzten Messwert vor dem Sprung aufgefüllt werden, ohne die Genauigkeit des Sensors maßgeblich zu beeinträchtigen. Da die Samplerate als kleinste Zeitkonstante eines digitalen Systems angenommen werden kann [69], wird dieses dritte Verfahren zur Gewinnung der Analytkonzentration die Bandbreite des Sensors kaum einschränken, so dass ggf. nachfolgenden Prozessen genügend Freiraum für die Filterung des Signals gesichert wird.

6.6.2 Messwertberechnung in den Modi amperometrisches Messen und Initialisierung

Im Modus II amperometrisches Messen ist der strombegrenzende Faktor die Membranöffnung des Sensors, da die Arbeitselektroden sehr viel größer wie diese sind. Mit Membranabmessungen von circa 10 µm x 1000 µm kann der Sensor als Mikrosensor behandelt werden. Nach Brett [17] setzt sich die Gleichung für den Messstrom dann

aus zwei Termen zusammen. Ein Term beschreibt den zeitlichen Übergang in den stationären Zustand des Systems. Dieser Term läuft gegen Null mit zunehmender Zeit. Der zweite Term beschreibt einen gleichbleibenden Anteil, welcher im stationären Zustand dominiert. Für Mikrosensoren ist der Übergang in den stationären Übergang sehr schnell, bisweilen unter 0,1 s, so dass der erste Term fallen gelassen werden kann und eine Gleichung nach:

$$I = nFDp_3 c_{\text{analyt}} \quad (6.15)$$

übrig bleibt. Diese Gleichung ist allgemeingültig für Mikroelektroden und verändert sich lediglich in dem geometriebestimmten Faktor p_3 . Der Faktor p_3 kann anhand einer Kalibrierung bestimmt werden.

Für den Messstrom im Modus Ib Initialisierung gelten nicht die Verhältnisse an Mikroelektroden, da hier eine Komponente des Redoxmediators abgebaut wird, welche sich bereits im Sensorkanal befindet. Da hier Makroelektroden vorliegen, gilt die Cottrell-Gleichung (Gleichung 2.7). Sie dürfte jedoch nur eine Näherung darstellen, da die Schutzelektrode mit als Arbeitselektrode benutzt wird. Ggf. auftretende Ausgleichsvorgänge zwischen Arbeits- und Schutzelektroden, hervorgerufen durch den Kurzschluss zwischen ihnen, können das Stromverhalten gegenüber der Gegenelektrode verändern. Dies bedarf genauerer Untersuchung, welche im Ansatz von Spilker begonnen wurden [32].

6.6.3 Erkennung und Wahl der geeigneten Betriebsmodi

Die Erkennung der geeigneten Betriebsmodi erfolgt immer anhand des absoluten Stroms und dessen Anstiegs.

Es wurde bereits erwähnt, dass das Messsignal im Modus Ia redoxcyclisches Messen monotones Verhalten zeigt. Ein Nachteil dieser Monotonie ist der Umstand, dass das Signal immer aus dem erfassbaren Bereich hinausläuft und der Sensor dann in einen Ausgangszustand zurückgebracht werden muss. Nimmt der Anstieg so hohe Werte an, dass die Zeit bis zum Erreichen dieser Grenze zu kurz zum Messen wird, ist die Analytkonzentration so hoch, dass der Wechsel in den amperometrischen Betrieb notwendig ist. Der amperometrische Modus II findet seine Grenze in der Messauflösung, so dass bei Erreichen einer unteren Stromschwelle wieder in den Modus Ia redoxcyclisches Messen geschaltet wird. Der Algorithmus zum Schalten zwischen den Modi, der dieses Verhalten widerspiegelt, ist in Abbildung 6.11 als endlicher Zustandsautomat dargestellt.

Das Unterscheiden zwischen der Notwendigkeit zum Initialisieren und dem Übergang zum amperometrischen Messen erscheint kritisch, kann jedoch allein durch Auswertung des Signalstromanstieges, also dem Zwischenwert ⁸, erfolgen. In ihm steckt bereits die Information, ob der Strom den Messbereich zu schnell verlässt, um gemessen zu werden. Der Übergang zur Initialisierung ist einzig vom Erreichen der oberen oder unteren Messbereichsgrenze des Stroms geprägt, welche nur vom Messgerät abhängig ist. Um vom amperometrischen Messen zum redoxcyclischen Messen überzugehen, ist lediglich das Erreichen eines minimalen Stroms ausschlaggebend. Für alle Übergänge zwischen den Modi genügt es demnach Stromschwellwerte festzulegen. Dies kann

⁸Messgröße ist die Konzentration. Der Strom bzw. sein Anstieg ist lediglich eine Zwischengröße.

#	Beschreibung
E0	Start
E1	Reset
E2	manueller Start amperometrischer Modus
E3	manueller Start redoxcyclischer Modus
E4	zu kleines Signal
E5	Signal größer als FSR (Überlauf)
E6	Limit für Offsetkompensation erreicht
E7	Initialisierung fertig
A0	Software Initialisierung
A1	Modus II amp. Messen aktivieren
A2	Modus Ia redox. Messen aktivieren
A3	Modus Ib Initialisierung aktivieren

Tabelle 6.2: Ereignis- und Aktionstabelle zum Zustandsautomat Betriebsmodiwahl

unabhängig von der Kalibrierung für die einzelnen Modi erfolgen, da lediglich das interne Signalverhalten, also die Möglichkeiten der Messelektronik, nicht die absolute Analytkonzentration, maßgeblich ist.

Um zu schnelles Umschalten zwischen den Modi amperometrisches Messen und redoxcyclisches Messen zu unterbinden, sollte der Schwellwert für den Übergang zum amperometrischen Messen größer sein wie für die Rücktransition, um eine Hysterese im Schaltverhalten zu erzeugen.

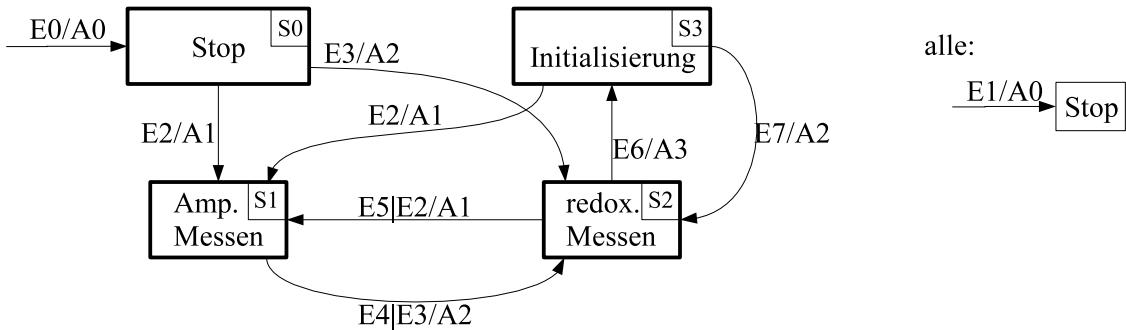


Abbildung 6.11: Zustandsautomat zur Wahl der verschiedenen Betriebsmodi.

6.7 Dateninterface

Aus der geforderten konstanten Abtastfrequenz von mindestens 50 Hz und einer Datenbreite von 16 bit bei Verwendung handelsüblicher ADU ergibt sich eine durchschnittliche ausgehende Datenrate von 100 Byte/s. Für die Steuerung des Sensors sollten 256 Befehle ausreichend sein, so dass ein Byte für deren Kodierung genügt. Einstellgrößen, wie Messspannungen und Umrechnungskonstanten, werden 2 oder 4 Byte groß

sein (Integer oder Fließkommazahl), so dass insgesamt eine eingehende Datenrate von kleiner 100 Byte/s ausreicht. Diese geringe Datenrate kann von jeder herkömmlichen PC-Schnittstelle bewältigt werden (RS-232 bis 11 kB/s, USB bis 40 MB/s, Ethernet-100M bis 12,5 MB/s).

Die Schnittstelle wurde daher aufgrund der Verfügbarkeit und Plattformunabhängigkeit ausgewählt. Auf jedem handelsüblichem PC sind sowohl USB als auch Ethernet zu finden. Da für Ethernet mit der Internet Protocol Suite eine umfangreiche, offene und plattformunabhängige Sammlung an Übertragungsprotokollen zur Verfügung steht, eignet sie sich besonders gut zur Implementierung des Dateninterfaces. Weiterhin bietet Ethernet als einziges eine Potentialtrennung.

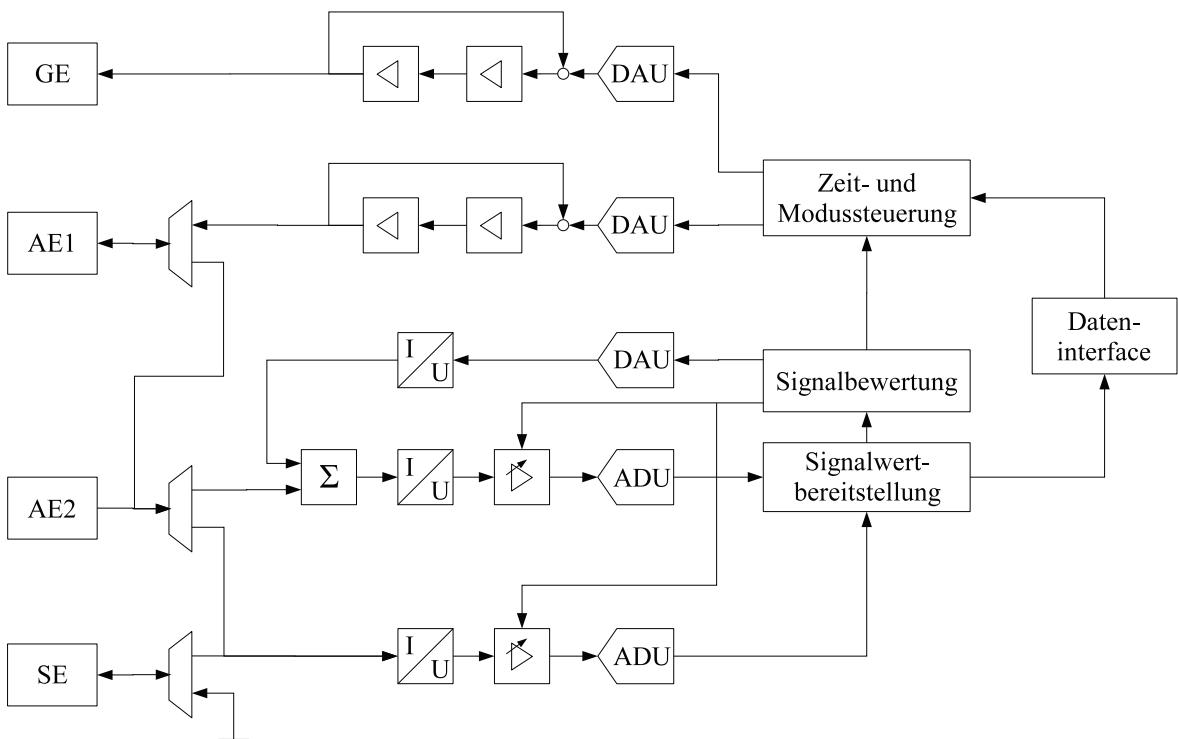


Abbildung 6.12: Blockschaltbild des gesamten redoxcyclischen Sensors.

6.8 Modularisierung

Aus den Betriebsmodi geht hervor, dass zweimal jeweils eine Spannungsquelle in Kombination mit einem Strommesser benötigt werden. Weiterhin müssen sie für den Modus Ia redoxcyclisches Messen galvanisch getrennt sein. Aus diesem Grund macht es Sinn, die Messhardware in zwei Messmodule zu untergliedern. Da der Sensor nach außen lediglich ein Dateninterface aufweisen soll, müssen beide Module miteinander signaltechnisch verbunden sein. Die Verbindung soll im digitalen Teil des Signalpfades erfolgen, da hier keine Fehler, wie Offsets oder Gleichtaktfehler in das Signal eingeführt werden. Eine Synchronisation zwischen beiden Modulen ist nicht notwendig, da modibedingt zu keiner Zeit auf beiden Modulen Messdaten anfallen können.

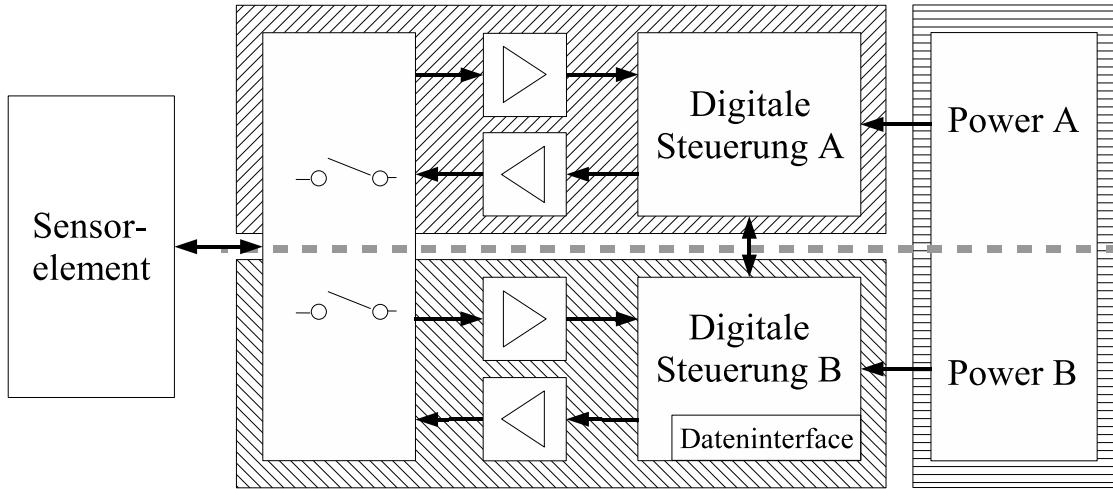


Abbildung 6.13: Aufteilung der Sensorelektronik in Messmodule A und B und Versorgungsmodul.

Als drittes Modul wird die Spannungsversorgung eingeführt, welche zwei galvanisch getrennte Versorgungsspannungen für die Messmodule zur Verfügung stellt. Dies erlaubt bei Bedarf einen einfachen Wechsel zwischen Batterie- und Netzbetrieb. Dies ist gerade für den Testbetrieb von Bedeutung, da bei Batteriebetrieb die galvanische Trennung wesentlich hochohmiger gestaltet werden kann [68].

Eine dritte Schwachstelle in der Trennung zwischen den Modulen, neben der digitalen Schnittstelle und der Spannungsversorgung, wird das Schaltnetzwerk für die Ansteuerung der Elektroden sein. Da die Schalter auf einem der beiden Module untergebracht sein müssen, wird bei Abtrennung der Elektroden in den Modi Initialisierung und amperometrisches Messen eine Verbindung über das Platinenmaterial und den Isolationswiderstand des Schalters vorhanden sein. Es besteht somit Gefahr von Ausgleichströmen zwischen den Messmodulen über den Signalpfad. Die einzige Abhilfe dazu können eine hohe Isolation der Schalter schaffen, so dass der Fehlerstrom hinreichend klein bleibt, wie im Abschnitt 6.5 beschrieben.

6.9 Softwarekonzept

Für die Umsetzung der Steueralgorithmen, der Messdatenerfassung und die Anbindung an eine Busschnittstelle wird aufgrund der Komplexität ein Rechner notwendig. Um den Sensor kleinzuhalten, werden Mikrocontroller als Rechner verwendet.

Die bisher getroffenen Designentscheidungen stellen bereits einige Rahmenparameter für die Software dar. Da die Trennung der Module im digitalen Pfad erfolgt und daraus zwei Messmodule resultieren, wird die Software zwangsweise zu einem verteilten System. Die Beschränkung auf Mikrocontroller stellt eine Beschränkung auf begrenzte Speichergröße und Rechenleistung dar. Da der redoxcyclische Sensor keine aufwendigen Berechnungen benötigt, ist dies keine Beschränkung im negativen Sinne.

Die von der Software zu bewältigenden Aufgaben sind die

- Steuerung der Messung, wozu Spannungskontrolle, Messdatenaufnahme und Messdatenbewertung zählen,

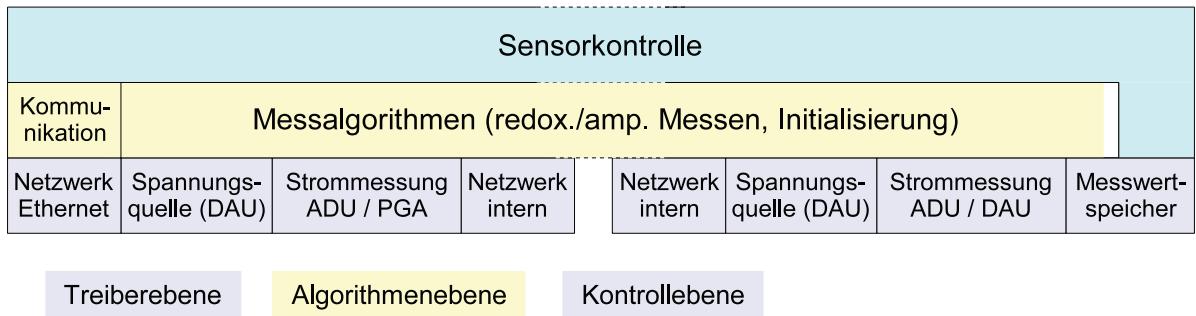


Abbildung 6.14: Schichtstruktur der Softwaremodule. Gestrichelte Linien deuten die Grenze der Hardwaremodule an.

- Kommunikation, sowohl intern zwischen den Modulen, als auch die externe Kommunikation über das Dateninterface und
- laufende (Zwischen-)Speicherung der gewonnenen Messdaten.

6.9.1 Softwarestruktur

Um die Wartbarkeit und Anpassbarkeit der Software zu sichern, wird sie modular aufgebaut. Dazu kommt eine hierarchische Schichtenstruktur zum Einsatz, wie sie in Abbildung 6.14 dargestellt ist. Es werden drei Ebenen implementiert: Steuerungsebene, Algorithmenebene und Treiberebene.

Der Kontrollebene obliegt die Gesamtsteuerung des Sensors, also der Wahl des Betriebsmodus anhand der Ergebnisse der Signalbewertung, externer Kommandos und des Sensorstatus. Weiterhin steuert sie den Speicherzugriff durch entsprechendes Umleiten der Messdaten und die externe Kommunikation. Das Steuern der externen Kommunikation ist insofern wichtig, dass sie die Rechenleistung nicht derart stören darf, dass sie den zeitlichen Ablauf der Signalerfassung (Samplerate, Zeitbedarf der ADC Treiber) nicht einschränkt.

Die Algorithmenebene setzt die Ablaufsteuerungen der einzelnen Modi um, wie sie in Kapitel 6.4 Signalerfassung beschrieben werden. Sie beinhaltet außerdem die Messwertumrechnung und -bewertung.

Auf der Treiberebene werden alle Funktionen zum Zugriff auf die Hardware implementiert. Hier erfolgt eine Abstrahierung, so dass die Grenzen der Hardwaremodule für die höheren Ebenen transparent sind. Zu diesem Zweck werden Aufrufe an Hardware auf anderen Hardwaremodulen als dem Hauptmodul über die interne Kommunikation geleitet. Der Funktionsaufruf erfolgt wie auf eine lokale Hardwarekomponente, wird jedoch innerhalb der aufgerufenen Funktion über die interne Kommunikationschnittstelle an das entfernte Hardwaremodul weitergeleitet und dort ausgeführt (Abbildung 6.15).

6.9.2 Art und Weise der Implementierung

Für die Kontrollebene ist ein Satz von Funktionen zur Behandlung der Kommunikationsanfragen und Modusänderungen ausreichend. Die Algorithmenebene wird in Anlehnung an die Beschreibung der Messsteuerung als Satz endlicher Zustandsautomaten

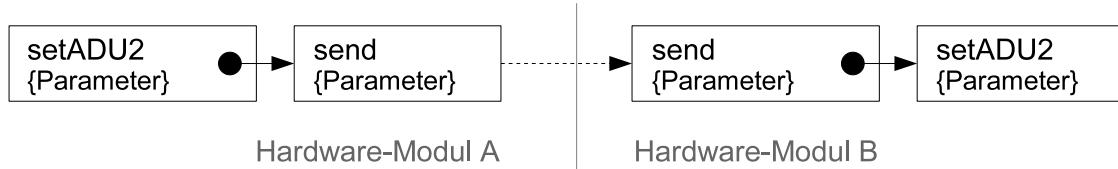


Abbildung 6.15: Transparenter Aufruf an Hardware auf entferntem Hardwaremodul am Beispiel eines Zugriffs auf einen ADU. Die lokale Funktion leitet den Aufruf über die interne Kommunikationsschnittstelle an das entfernte Hardwaremodul weiter und löst dessen Ausführung dort aus.

implementiert. Dies erlaubt ein einfaches Erweitern sowie ein Austauschen kompletter Algorithmen. Die Treiberebene wird als Satz von Funktionen für den Zugriff auf die Hardwarefunktionen implementiert. Die notwendige interne Kommunikationsschnittstelle wird ebenfalls als endlicher Zustandsautomat realisiert.

7 Schaltungstechnische Realisierung der Messelektronik

7.1 Messmodule

7.1.1 Modul A

Insgesamt werden 2 Messmodule implementiert, Modul A und B. Modul A übernimmt die Messung des Stroms zwischen den Arbeitselektroden, also des redoxcyklischen Stroms. Dazu ist der Eingangspfad nach dem Stromkompensationsprinzip aufgebaut und enthält eine variable Verstärkungsstufe (Abbildung 6.5). Somit ist sowohl die Strommessung mittels programmierbarer Verstärkung als auch mittels Dynamikbereichserweiterung durch Stromkompensation möglich.

7.1.1.1 Dimensionierung

Ausgehend von einem bipolaren 12 bit ADU mit einer Referenzspannung von $U_{ref,ADU} = 4,096 \text{ V}$ wird eine Maximalverstärkung von $V = 10^6$ für einen LSB von 1 nA benötigt. Um den Maximalstrom von $500 \mu\text{A}$ erfassen zu können, muss die Verstärkung auf $V = 4000$ absenkbare sein. Auf Zehnerpotenzen gerundet, ergibt sich eine feste Verstärkung für den Eingangsverstärker von $V_E = 10^4$. Der programmierbare Verstärker muss dann einen Bereich von $V_{PGA} = 1$ bis 1000 abdecken. Mit dieser Dimensionierung kann mit der Strommessung mittels programmierbarer Verstärkung der Strombereich von $I = 1 \text{ nA}$ bis $200 \mu\text{A}$ abgedeckt werden. Dies ist zwar weniger wie gefordert, jedoch verstärkt erst eine Eingangsverstärkung von 10^6 den kleinsten Strom von 1 nA auf eine Spannung von $10 \mu\text{V}$. Erst diese Spannung liegt signifikant über dem Rauschen des Eingangsverstärkers, da der Messbandbreitenbereich mindestens bei 1 Hz beginnt, bedingt durch die zu erwartenden Umschaltzeiten.

Der Messbereich bei größter Verstärkung beträgt $2 \mu\text{A}$. Um mit Hilfe der Stromkompensation den geforderten Messbereich von $500 \mu\text{A}$ zu erreichen, werden 250 Kompensationsschritte von $2 \mu\text{A}$ erforderlich. Mit Hilfe eines bipolaren 12 bit DAU sind 2048 Stromschritte in jede Richtung möglich. Dazu wird die Ausgangsspannung des DAU durch einen Widerstand zwischen DAU-Ausgang und Signaleingang der Eingangsstufe in einen proportionalen Strom umgewandelt. Mit einer Referenzspannung von $U_{ref,DAU} = 2,048 \text{ V}$ und einem Widerstand von $R_{komp} = 2 \text{ k}\Omega$ beträgt ein LSB des DAU $I_{LSB} = 500 \text{ nA}$, bzw. 4 LSB genau $2 \mu\text{A}$. Der Gesamtmeßbereich beträgt dann $I = 1 \text{ nA}$ bis 1 mA für beide Polaritäten, also jeweils 6 Dekaden.

Wird der programmierbare Verstärker genutzt, so kann die Stromkompensation zum Ausgleichen des Grundstroms an den Arbeitselektroden dienen. Dazu ist gegebenenfalls

ein größerer Widerstandswert zu wählen, um die Auflösung der Grundstromkompen-sation zu erhöhen.

Ein wesentlicher Vorteil der Stromkompensation in beiden Messverfahren ist die Verringerung des Gleichtaktes des Eingangsverstärkers. So wird die Nichtlinearität der Verstärkung der Eingangsstufe weitestgehend unterdrückt.

Die Ausgangsstufe für die Bereitstellung der Zellspannung wird wie bereits beschrie-ben durch eine DAU - Treiber-OPV Kombination realisiert. Mit einem 12 bit DAU und einer Referenzspannung von $U_{ref,DAU} = 2,048 \text{ V}$ lässt sich wie gefordert eine Auflösung von 1 mV erreichen bei einem Ausgangsbereich von $\pm 2,048 \text{ V}$.

Auf dem Modul A sind weiterhin die Schalter S1 und S2 untergebracht (siehe Ab-bildung 6.10).

Die Steuerung der Messung erfolgt mit Hilfe eines Mikrocontrollers der MSP430 Serie (MSP430F149). Er verfügt über zwei serielle Schnittstellen (USART), drei 16 bit Zähler, 60 kB FLASH Programmspeicher, 2 kB RAM Speicher und eine 16 bit CPU. Mit einer maximalen Rechenleistung von 8 MIPS ist er in der Lage, den Datenverkehr zwischen bzw. zu den DAU, ADU, Speicher, dem Modul B bei einer Samplerate von mindestens 50 Hz und nebenbei die Messdatenumrechnung und -bewertung zu bewäl-tigen. Der Mikrocontroller auf Modul A fungiert per Definition als Master der zwei Messmodule. [70]

7.1.1.2 Auslegung

Als Eingangsverstärker wurde ein besonders rauscharmer Operationsverstärker (OPV) gewählt mit einem Basisstrom von nur 5 pA. Damit beträgt der maximale Eingangs-stromfehler durch den OPV 5 % bei 1 nA Gesamtauflösung. [71] Der Eingangsver-stärker ist invertierend als Strom-Spannungs-Wandler beschaltet. Zur Rauschunter-drückung wird der Rückführung eine Kapazität hinzugefügt. So wird ein Tiefpass erster Ordnung mit einem $\tau = 1 \text{ ms}$ gebildet, welcher den Eingang und damit die Messzelle nicht kapazitiv belastet. Eine kapazitive Belastung der Sensorzelle würde zu einer Ver-fälschung der Spannung zwischen den Arbeitselektroden und einem Messfehler führen.

Als programmierbarer Verstärker kommt ein PGA204BU zum Einsatz mit den di-gital wählbaren Verstärkungen 1, 10, 100, 1000. Die für diese Klasse von Verstärkern geringe Eingangsoffsetspannung von 50 μV wird einen Messfehler von 5 LSB_{ADU} ver-ursachen. Da es sich beim PGA204 um einen Instrumentenverstärker handelt, ist der Offset verstärkungsabhängig, so dass bei kleiner Verstärkung ein größerer Offsetfehler zu erwarten ist, gegenüber der höheren Verstärkung. [72]

Für die Stromkompensation wird der 12 bit DAU MAX531BCSD eingesetzt. Er besitzt eine interne Referenz und ist für den bipolaren Betrieb beschaltet. Sein Aus-gangsfehler von maximal 1 LSB_{DAU} stellt kein Problem dar, da 4 LSB_{DAU} pro Kom-pensationsstufe vorgesehen sind. Des Weiteren ist er in der Lage, eine Last von bis zu 2 $\text{k}\Omega$ zu treiben. [73]

Der MAX1202BCAP 12 bit ADU mit interner 4,096 V Referenz wird für die Digi-talisierung des Stromsignal benutzt und stellt das Ende des analogen Pfades dar. Der MAX1202 wird bipolar betrieben und nur einer der 8 Eingangskanäle wird benutzt. [74]

Zur Bereitstellung der Elektrodenspannung kommt ebenfalls der MAX531BCSD als DAU zum Einsatz. Da der interne Ausgangsverstärker des MAX531 lediglich eine 2 $\text{k}\Omega$ -Last bedienen kann, wird ihm ein LM6171BIN nachgeschaltet. Dieser OPV kann

Lasten bis zu 100Ω sicher treiben. Zur Minimierung der Offsetfehler durch diesen zusätzlichen OPV im Signalpfad wird er als Impedanzwandler beschaltet und in die Rückführung des Ausgangsverstärkers einbezogen. [73, 75]

Alle analogen Komponenten werden an ± 5 V Versorgungsspannung betrieben.

Als Schalter werden Reedrelais vom Typ V23026-A1001-B201 verwendet. Sie werden mit je einem Bipolartransistor (2N3904) an +5 Vdc geschaltet. Eine Freilaufdiode sorgt für den Schutz des Transistors vor dem Ausschaltrückstrom der Spule des Reedrelais. Mit einer Mindestlast von $100 \mu\text{V}$ und einer Kontaktisolation von $1 \text{ G}\Omega$ sind sie geeignet für die Leitung der kleinen Signale, wie auch für die galvanische Trennung. [76]

Der Mikrokontroller MSP430F149PM wird separat zur analogen Versorgung mit 3,3 Vdc gespeist. Die verwendeten ADU und DAU verfügen über pegelkompatibel Ein- und Ausgänge. Die Schnittstelle zu ihnen wird mit einer USART im SPI Modus realisiert. Dabei ist jeder ADU bzw. DAU einzeln anzusprechen. Dies verringert die Kommunikationslast des Mikrocontrollers, da der ADU regelmäßig, alle anderen Komponenten jedoch nur in großen Zeitabständen abgefragt werden. Die Programmierung erfolgt über die JTAG Schnittstelle, welche gleichzeitig den Zugriff auf den kontrollerinternen Emulator erlaubt. Die Taktfrequenz wird aus einem 8 MHz Quarz generiert, was dem maximal zulässigen Wert für den Kontroller entspricht. Mit Hilfe der Zähler wird der Takt geteilt und eine Samplefrequenz von $8 \text{ MHz}/2^{17} \approx 61,035 \text{ Hz}$ eingestellt.

7.1.1.3 Datenspeicher

Als Messdatenspeicher wird der FLASH Programmspeicher des Mikrocontrollers auf Modul A verwendet. Nach Abzug des Programms beträgt dieser rund 46 kB. Bei einer Samplerate von 50 Hz und maximal 32 bit Messdaten (Stromwerte von Modul A und B) finden Messdaten aus 30 Sekunden Platz. Dies ist für den Prototypen ausreichend. Externer Datenspeicher, z.B. in Form einer SD-Speicherkarte, kann an den auf Stiftkontakte verfügbaren SPI angeschlossen werden. Dann erhöht sich der verfügbare Speicher auf die Kapazität der Speicherkarte, welche nach Stand der Technik mehrere Gigabyte groß sein können.

7.1.2 Modul B

Modul B übernimmt die Messung des Initialisierungsstroms, des amperometrischen Stroms und die externe Kommunikation via Ethernet-TCP/IP.

7.1.2.1 Dimensionierung

Das Modul B ist in seinem Aufbau identisch mit Modul A bis auf folgende Ausnahmen:

- Modul B verfügt über keinen DAU zur Stromkompensation
- die serielle Schnittstelle für die interne Kommunikation verfügt über keine Optokoppler, da diese bereits auf Modul A implementiert sind
- es besitzt keine extern ausgeführte SPI zum Anschluss einer Speicherkarte
- es verfügt über einen Ethernet-Kommunikationskontroller

7.1.3 Kommunikation zwischen den Messmodulen

Die Verbindung zwischen den Modulen A und B wird mittels einer durch Optokoppler isolierten seriellen Verbindung realisiert. Durch die Verwendung von Schmitttriggern in Verbindung mit den Optokopplern wird eine Datenrate bis zu 200 kbps gesichert. Die Optokoppler und Schmitttrigger sind auf Modul A platziert.

Die Kommunikation zwischen den Modulen findet nach einem einfachen Protokoll mit doppeltem Handshake und ohne Flusskontrolle statt (Abbildung F.3). Beim Handshake erfolgt gleichzeitig die Identifizierung des jeweils anderen Moduls. Die Pakete untergliedern sich in Befehlspakete und Datenpakete. Um den Protokolloverhead so klein wie möglich zu halten, wurde ein Satz von Kommandos vordefiniert, so dass die Länge der meisten Pakete die Minimallänge für die serielle Verbindung von 1 Byte beträgt. Eine Bestätigung aller Pakete erfolgt durch Senden eines Bestätigungskommandos, welches selbst bereits ein neues Kommando darstellen kann. Mit Hilfe eines RS232-Transceivers kann die Kommunikation am PC getestet werden.

7.1.4 Sensorschnittstelle

Die Implementierung der Sensorschnittstelle auf Basis einer Ethernetverbindung mit TCP/IP als Transportprotokolle erfolgt auf Basis der Arbeit von Randhahn [62]. Es realisiert einen vollwertigen TCP/IP Protokollstack mit aufgesetzten HTTP-Webserver, welcher über dynamische HTML-Seiten die Konfiguration eines Gerätes, in diesem Fall der Sensor, und den Abruf von Messdaten ermöglicht. Durch diese Vorgehensweise ist keine weitere Softwareentwicklung für die Anwenderseite notwendig, da jeder handelsübliche Webbrowser ausreichend ist für den Zugriff auf die gesamte Sensorschnittstelle. Die Messdaten können über diese Schnittstelle nach jeder Messung oder mit geringerer Samplerate in Echtzeit ausgelesen werden. Für eine Echtzeitübertragung der Messdaten mit voller Samplerate ist ein Ansatz auf UDP-Basis implementiert, welcher die parallele Konfiguration über HTTP/TCP weiterhin zulässt.

Die Hardware- und Softwareanbindung des Ethernet-Kommunikationskontrollers und der physikalischen Schnittstelle ist identisch zur Implementierung in [62].

Über die Ethernetschnittstelle und einen in der Messelektronik integrierten Webserver, ist es möglich mit einem PC oder anderem ethernetfähigen Gerät die Messelektronik zu steuern und die Messdaten auszulesen. Prinzipiell ist ein PC mit installiertem Internetbrowser alles was benötigt wird, um alle Funktionen des Gerätes zu nutzen. Für den Benutzer verhält es sich wie ein herkömmlicher Webserver, der über eine IP-Adresse zu erreichen ist. Die IP-Adresse ist vorprogrammiert, kann aber während des Betriebes permanent verändert werden. Die Bedienung erfolgt über Schaltflächen und Eingabefelder in den abrufbaren Seiten des Servers. Die Startseite (Abbildung F.4) gibt Auskunft über aktuelle Netzwerkeinstellungen und ermöglicht das Aufrufen der Setupseite, Online-Hilfe und direkter Anzeige der aktuell gemessenen Ströme. Auf der Setupseite (Abbildung F.5) können alle Einstellungen hinsichtlich der Betriebsmodi und Datenaufzeichnung gemacht werden. Zu beachten ist hier, dass zuerst alle Einstellungen, wie Spannungen und Aufzeichnung gemacht werden sollten, bevor eine Messung gestartet wird. Läuft die Messung können Spannungsparameter nicht manuell geändert werden.

Ein typischer Messablauf könnte also folgendermaßen aussehen:

1. Aufrufen der Startseite (z.B. 139.30.123.237)
2. Öffnen der Setupseite (setup.html)
3. Eingabe Spannung A
4. Eingabe Spannung B
5. Löschen der alten Messdatendaten
6. Erstellen einer neuen Messdatendatei
7. Starten der Messung im redoxcyclischen Modus
8. Starten der Aufzeichnung
9. Stoppen der Aufzeichnung
10. Starten der Aufzeichnung
11. Stoppen der Aufzeichnung
12. Schließen der Messdatendatei
13. Stoppen der Messung
14. Öffnen der Messdatendatei (data.txt)

Jede Aktion wird mit einer Erfolgsmeldung, Warnung oder Fehlermeldung inklusive einer kurzen Erläuterung quittiert. Die Messdatendatei kann als Textdatei herunter geladen werden. Sie besteht aus einem Kopf und der Messreihe. Der Dateikopf (Abbildung F.6) enthält alle Informationen zu den Einstellungen, die am Anfang der Messung gemacht wurden.

Name:	Name der Messreihe, immer „mess 1“
Modus:	der gewählte Betriebsmodus
Variable:	die aufgezeichnete Variable, zur Zeit immer Ia und Ib
Spannung A:	Wert der Spannung A zu Messbeginn in mV
Spannung B:	Wert der Spannung B zu Messbeginn in mV
Schalterstellung:	Stellung der Schalter zu Messbeginn, bitkodiert
Datenlänge:	Anzahl der folgenden Datensätze

Tabelle 7.1: Dateiinhalt der Messdatendatei.

Die Messreihe besteht zur Zeit immer aus dem jeweils aktiven Stromwert, d.h., im redoxcyclischen Betrieb wird für die Messphase der Strom Ia und für die Initialisierungsphase der Strom Ib angegeben. Die Werte sind durch Semikolon und Zeilenumbruch voneinander getrennt, so dass ein problemsloser Import in gängige Programme zur Messdatenbearbeitung, wie Matlab, Labview und ähnliche, möglich ist.

7.2 Energieversorgung

Für die Energieversorgung kommen zwei Batteriepacks mit je 8 Batterien LR 14 (GP Super Alkaline 1,5 V) zum Einsatz. Damit wird eine Spannung von ± 6 Vdc bereitgestellt. Für die analogen Komponenten werden daraus ± 5 Vdc mit Hilfe von Low Dropout Spannungsreglern (LDO) generiert. Der Spannungsabfall beträgt für die verwendeten Spannungsregler LM2940T-5.0 (+5 Vdc) und LM2990T-5.0 (-5 Vdc) 200 bis 300 mV bei einem erwarteten Stromverbrauch von 150 mA, so dass ein Spannungsabfall des Batteriepacks durch Entladung von 700 mV toleriert werden kann.

Für die digitalen Komponenten wird parallel eine Versorgungsspannung von 3,3 Vdc mit Hilfe des LDOs LE33CZ aus den +6 Vdc generiert. Der Spannungsabfall über diesen Regler beträgt 200 mV, so dass ein Spannungsabfall im Batteriepack durch Entladung von 2,5 V tolerabel ist.

Die Massenzusammenführung erfolgt vor den Spannungsreglern. Auf diese Weise wird das lastwechselbedingte Rauschen der digitalen Komponenten kaum in die analoge Versorgung gekoppelt.

Die Verwendung von Batteriepacks ermöglicht eine sehr gute galvanische Trennung der Modulversorgungen, gute Rauschunterdrückung und eine erhöhte Mobilität des Sensors.

7.3 Sensoreigenschaften

Implementiert wurde softwaretechnisch zunächst die Messmethode mittels programmierbarer linearer Verstärkung (siehe Kapitel 6.4) für beide Messmodule. Auf Modul A wird die vorhandene Hardware zur Kompensation des Grundstroms genutzt. In Tabelle 7.2 sind die Rahmenparameter der Elektronik für beide Methoden aufgelistet.

	Stromkompenstationmethode	variable Verstärkung
Auflösung, Messstrom		
Bereich 1 nA bis 2 μ A	1 nA	1 nA
Bereich 2 μ A bis Maximum	1 nA	100 nA
Messbereich, absolut	± 1 mA	± 2 mA
Genauigkeit, Amplitude	0,5 %	0,5 %
Genauigkeit, Zeitbasis	1 bis 150 ppm	
Samplerate	61,035 sps	
Datenbreite	16 bit	
Auflösung, Ausgangsspannung	1 mV	
Ausgangsspannungsbereich	$\pm 2,048$ V	
Isolation, Modul A B	10^9 Ω	

Tabelle 7.2: Sensoreckdaten.

Zur Messung der Verstärkungsfehler wurden ein Widerstand anstelle der Sensorzelle an die Messelektronik ¹ angeschlossen. Um an zwei Punkten des Messbereichs messen

¹Klemmen AE1 und AE2, siehe Schaltplan Anhang E Seite 160

zu können, wurden zwei Widerstandswerte gewählt. Die Werte liegen im Bereich der auftretenden Innenwiderstände der Sensorzelle. Die Ausgangsspannungswerte sind digital in der Messelektronik vorgegeben, nicht am Spannungsausgang gemessene Werte, so dass die Abweichungen die systematischen Fehler aller analogen Komponenten beinhalten. Abbildungen 7.1 und 7.2 zeigen den so aufgenommenen Messstrom an den zwei ohmschen Widerständen R_1 und R_2 . Da es sich um einen ohmschen Widerstand handelt, ist ein linearer Verlauf der I-U-Kurve zu erwarten. Die ohmschen Widerstände wurden auf $R_1 = 1,0056 \text{ M}\Omega$ und $R_2 = 110,080 \text{ k}\Omega$ bestimmt.

Die linearen Approximationen passen sehr gut auf die Messwerte. Die absolute Abweichung der Messwerte von den Approximationen betragen maximal 0,2 LSB_{ADU}, der ermittelte Offset 4,8 LSB_{ADU} für R_1 und 3,6 LSB_{ADU} für R_2 . In Tabelle 7.3 sind die Parameter der Approximation und die anhand des verwendeten Widerstandes zu erwartenden Parameter gegenübergestellt. Die Gleichung der Approximation lautet:

$$I = I_{\text{Offset}} + \frac{1}{R_x} U_{e1} \quad (7.1)$$

	I_{Offset}	Fehler	R_x soll	R_x ist	Fehler
R_1	4,8 nA	4,8 LSB _{ADU}	1,0056 MΩ	1,0043 MΩ	-0,13 %
R_2	3,6 nA	3,6 LSB _{ADU}	110,08 kΩ	110,62 kΩ	+0,49 %

Tabelle 7.3: Ermittelte Parameter der linearen Approximation und Abweichungen vom Erwartungswert.

In die Gesamtfehler fließen Fehler ein aus der Ist-Spannung der Spannungsquelle des Moduls, der Offsetspannung und Linearität des Eingangsverstärkers und programmierbaren Verstärkers und Eingangs- und Wandlungsfehler des ADUs. Die Offsets liegen gut innerhalb der erwarteten Abweichungen von maximal 5,5 LSB_{ADU}, welche sich aus der Summe der Einzelfehler der Komponenten entlang des analogen Signalpfades errechnen.

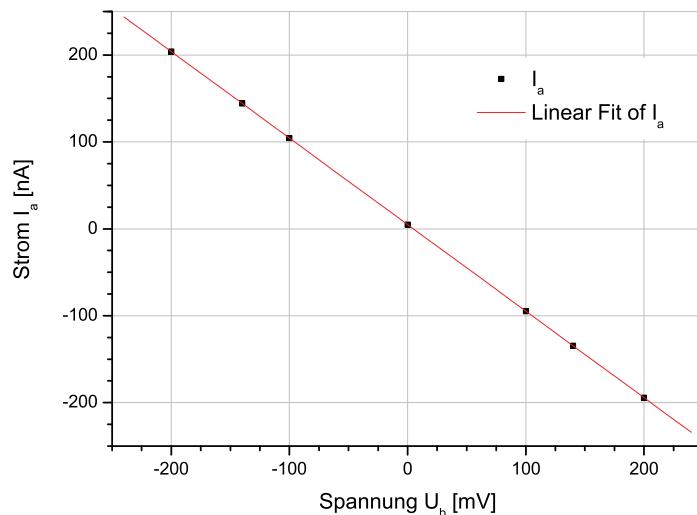


Abbildung 7.1: Strom-Spannungs-Kurve für $R_1 = 1,0056 \text{ M}\Omega$.

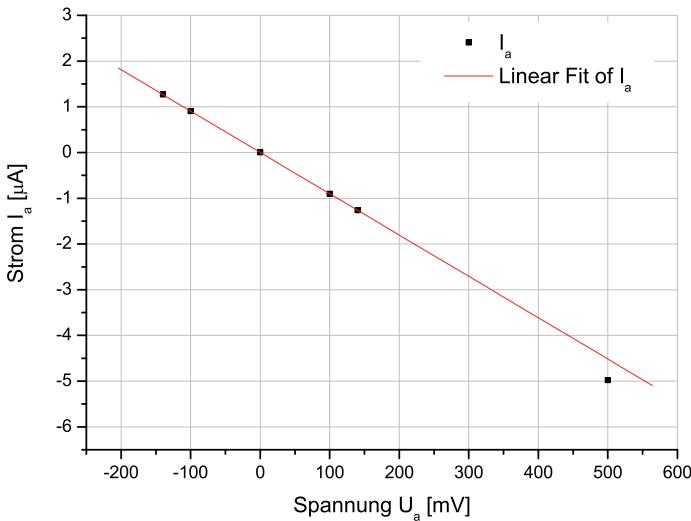


Abbildung 7.2: Strom-Spannungs-Kurve für $R_2 = 110,08 \text{ k}\Omega$.

Der Ausreißer in Abbildung 7.2 bei 500 mV liegt im Bereich geringerer Auflösung. Die Grenze für die hohe Auflösung von 1 nA ist spätestens bei 2048 nA erreicht, softwaretechnisch ist die Grenze bei 1800 nA (Hysterese bei 2000 nA) implementiert, um fehlende Messwerte in den Übergängen zu vermeiden. Ab 1800 nA verringert sich die Auflösung auf 100 nA, da für diese Messung das Messverfahren mittels programmierbarer Verstärkung benutzt wurde. Die Abweichung von 464 nA entspricht also einem Fehler von 4,64 LSB_{ADU}, was auf verschiedene Offsetwerte des programmierbaren Verstärkers zurückgeführt werden kann. Weitere negative Auswirkungen dieser Verstärkumstellung auf die Messung zeigen sich im redoxcyclischen Betrieb.

7.4 Betrieb der Messelektronik an der redoxcyclischen Sensorzelle

7.4.1 Experimentelles

Zur Validierung der Messelektronik, der implementierten Algorithmen und der Sensorschnittstelle wurden Messungen an der redoxcyclischen Zelle unternommen. Gemessen wurde an einer geklebten Glaszelle (K31, Halbleiteraufbau 2). Die Sensorschnittstelle wurde von einem Laptop mit Ethernet-Anschluss bedient. Die Sensorlösung bestand bei allen Messungen aus Karbonatpuffer (0,25 M KHCO₃ und 0,25 M K₂CO₃) und Ferricyanid als Redoxmediator (0,1 M K₃[Fe(CN)₆]) in deionisiertem Reinstwasser ($>18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). Die Raumtemperatur betrug 20°C. Alle anderen Randbedingungen sofern nicht anders angegeben entsprechen denen in [32, 63, 77]. Da zunächst kein Fließsystem vorhanden war, konnte kein Analyt direkt gemessen werden. Anstelle dessen wurde die Minorität des Redoxmediators vor der Messung elektrochemisch angereichert, durch entgegengesetzte Polarität der Spannung zwischen Arbeits- und Gegenelektroden. Im Falle des Analyteintritts würde der Analyt die Bildung der Minorität selbst verursachen (siehe Kapitel 2). Als Messsignal wurde der absolute Strom aufgezeichnet, um die Qualität der analogen Signale besser beurteilen zu können.

7.4.2 Nulllinie

Abbildung 7.3 zeigt eine Nulllinie im redoxcyclischen Betrieb. Erwartungsgemäß erfolgt ein rascher Abfall des Stroms nach einer Umschaltspitze. Der mit circa 200 nA relativ kleine Spitzenstrom lässt die Folgerung zu, dass ein wesentlicher Abfall bereits in der Zeit zwischen Umschalten der Elektroden und dem Erfassen des ersten Messwertes erfolgt. Eine weitere gezielte Verzögerung der Erfassung neben der schaltungstechnisch bedingten Verzögerung kann somit die Schaltspitzen im Messsignal unterdrücken, ohne dafür einen speziellen Algorithmus in die Signalverarbeitung einzuführen.

Das Signal erreicht nach maximal 1 s den Nulldurchgang und bleibt auf dem Endwert von ≈ -5 nA. Der Nulldurchgang wird erreicht, da bei Einschalten der Elektronik diese mit Hilfe der Kompensationselektronik den Grundstrom ausgleicht, so dass der Messbereich in die Nähe des Nullpunktes verschoben wird. Der Grundstrom verringert sich nach einigen Initialisierungszyklen, so dass das absolute Stromsignal, trotz positiver Ausgangsspannung, negativ erscheinen kann. Die Verringerung des Grundstrom lässt sich auf die Abreicherung von Verunreinigungen im Sensorkanal zurückführen. Untersuchungen von Spilker [32] haben ergeben, dass die Einschwingzeit durch eine separate optimale Einstellung der Schutzelektrodenspannung und der Initialisierungselektrodenspannungen reduziert werden kann.

Das Rauschen des Stromsignals beträgt $i_{\text{noise,rms}} = 5,53$ nA im eingeschwungenen Zustand. Die Fourier-Analyse zeigt, dass das Rauschen von einem Anteil bei 11 Hz geprägt ist (Abbildung 7.4). Die Quelle konnte bisher nicht identifiziert werden. Bei Signalabtastung mit 10 kHz blieb die Frequenz des Störanteils unverändert bei 11 Hz, so dass davon ausgegangen werden kann, dass es sich nicht um einen Aliasingeffekt und damit um eine höhere Ursprungsfrequenz handelt. Da sich das rms-Rauschen bei Eliminierung der 11 Hz Linie lediglich auf $i_{\text{noise,rms}} = 4,98$ nA reduzieren würde, wurde darauf vorerst verzichtet. Insgesamt kann davon ausgegangen werden, dass das Rauschen hauptsächlich der Sensorelektronik und dem Widerstandsräuschen der elektrochemischen Zelle entspringen [65]. Da der Widerstand der Zelle eng mit der redoxcyclischen Messmethode verknüpft ist, bleibt das Rauschen in der Sensorelektronik zu reduzieren. Andererseits kann durch Filterung, sowohl im analogen als auch im digitalen Teil des Signalpfades, das Rauschen drastisch minimiert werden. Als Beispiel ist in Abbildung 7.3 der originalen Messkurve eine durch 20 Punkt Mittelwertbildung gewonnene Kurve in rot überlagert dargestellt.

7.4.3 Erfolgreiche redoxcyclische Messung

Abbildung 7.6 zeigt die Stromkurven einer mit der Messelektronik aufgenommenen redoxcyclischen Messung. Gemessen wurde an einer geklebten Glasszelle (Halbleiteraufbau 2), welche am Sensoreingang mit Silikonstreifen verschlossen wurde. Zunächst wurde der Sensor eine Stunde im redoxcyclischen Modus I betrieben. Da der Anschluß an ein Fließsystem noch nicht realisiert war, wurde danach der Analyt durch elektrochemisches Anreichen der Minorität simuliert. Dies dauerte circa fünf Minuten. Anschließend wurde wieder in den redoxcyclischen Modus gewechselt und die Stromkurven aufgezeichnet. Dargestellt sind der redoxcyclische Strom I_a und der Initialisierungsstrom I_b .

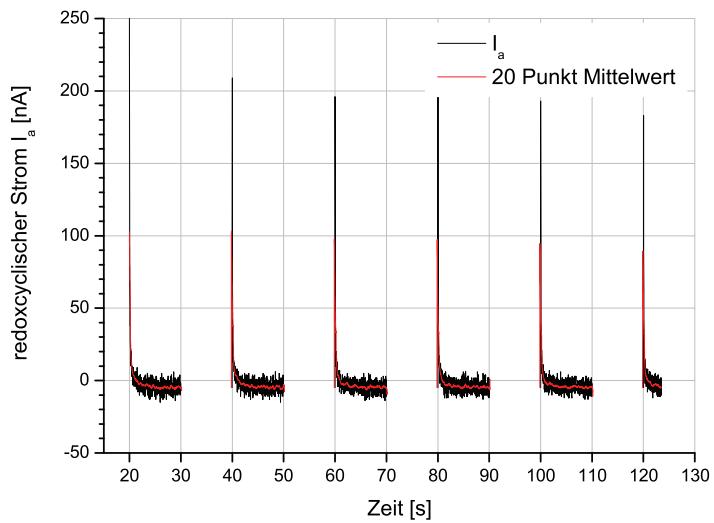


Abbildung 7.3: Nulllinie im redoxcyclischen Betrieb an geklebter Halbleiterzelle in Glass (K31), $U_{e1} = 100 \text{ mV}$ $U_{e2} = -400 \text{ mV}$ $t = 10 \text{ s} / 10 \text{ s}$ (Redox./Init.).

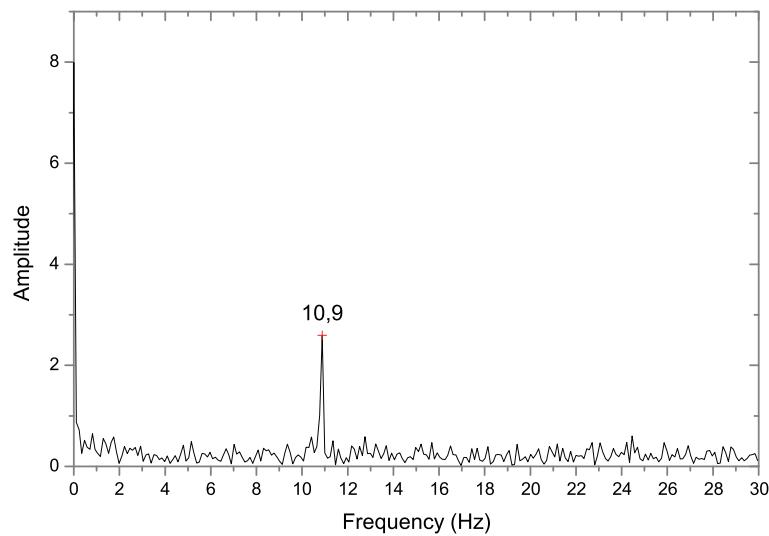


Abbildung 7.4: Fouriertransformierte (FFT) des eingeschwungenen Kurvenabschnitts der Nulllinie aus Abbildung 7.3.

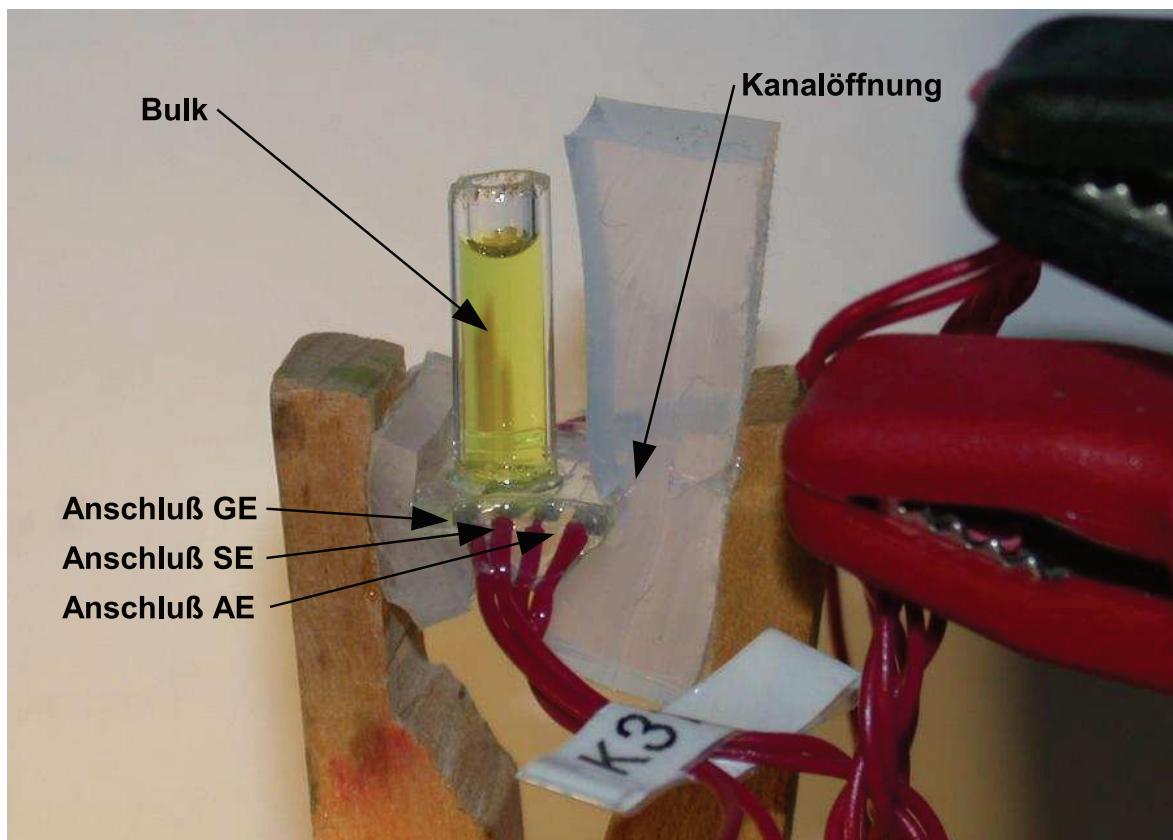


Abbildung 7.5: Messaufbau mit geklebter Sensorzelle in Halbleiteaufbau 2 (K31). Der Kanaleingang ist mit einem Silikonstreifen verschlossen. Alle Arbeitselektroden einer Seite sind zusammen angeschlossen. Im Bulk ist der redoxmediator anhand seiner gelblichen Farbe gut zu erkennen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass der redoxcyclische Strom den erwarteten Anstieg zeigt. Weiterhin hebt sich der erste redoxcyclische Strom insofern ab, dass er nicht bei Null sondern bei circa 90 μA startet. Nach jeder Initialisierungsphase, gekennzeichnet durch den Initialisierungsstrom I_b , ist der Anstieg des redoxcyclischen Stroms geringer wie zuvor. Nach der dritten Initialisierung kommt er anscheinend vollkommen zum Erliegen. Der Initialisierungsstrom erreicht in der ersten Initialisierungsphase Werte um 800 nA, in den folgenden Phasen sinkt er weit darunter.

In diesem Szenario ist der redoxcyclische Strom zwei wesentlichen Komponenten zu zuschreiben. Zum einen werden durch ungünstige Schutzelektrodenspannung redoxaktive Stoffe gebildet, welche in den Sensorkanal diffundieren und einen Stromanstieg hervorrufen. Dies wurde von Spilker ebenfalls beobachtet [32]. Zum anderen diffundiert aus den Randbereichen des Sensorkanals Minorität zu den Elektroden. Dies ist der wesentliche Bestandteil des Stroms nach dem ersten Initialisieren. In jedem Fall ist die Elektronik in der Lage den ansteigenden Strom zu erfassen und gegebenenfalls den Messbereich anzupassen.

Der Beginn bei 90 μA ist auf den Umstand zurückzuführen, dass die Minorität direkt im Sensorkanal erzeugt wurde und von dort an der ausgeschalteten Schutzelektrode vorbei in Richtung Sensorbulk diffundiert ist und direkt an den Arbeitselektroden vorliegt. Weiterhin diffundieren Störkomponenten aus dem Sensorbulk in den Sensorkanal, sobald die Schutzelektrodenspannung abgeschaltet ist. Die dadurch vorhandene hohe Minoritäts- bzw. Störkomponentenkonzentration zu Beginn der redoxcyclischen Messung führt dann zu einem hohen Anfangsstrom. Die erste Initialisierung reichert die Minoritäts- und Störkomponenten offensichtlich ab. Dies erfolgt in so großem Maß, dass selbst der Raum um die Arbeits- und Schutzelektroden herum allmählich frei von Minorität wird. Die mit jeder redoxcyclischen Phase zunehmende Zeit, bis der Strom anfängt zu steigen wird immer länger. In der stark vergrößerten Abbildung 7.8 wird dies besonders gut deutlich.

Die rapide Abnahme des Grundstroms nach nur einer Initialisierungsphase lässt den Schluss zu, dass Störkomponenten im Sensorkanal ausreichend schnell in nicht störende abgebaut werden. Damit verfügt der redoxcyclische Sensor über einen teilweisen Selbstreinigungseffekt. Teilweise, da die Stoffe unschädlich gemacht jedoch nicht entfernt werden.

Der geringer werdende Anstieg des redoxcyclischen Stroms (vgl. auch Abbildung 7.7) nach jeder Initialisierung deutet auf eine Abnahme der Minoritätskonzentration hin. Dies ist bedingt durch die Initialisierungsphasen, welche genau für die Abreicherung der Minorität im Sensorkanal gedacht ist. Damit sind sowohl die Konzentrationsabhängigkeit des Stromanstieges als auch die Wirkung der Initialisierung belegt. Dass der redoxcyclische Strom ganz zum Erliegen kommt, weist auf die zu erwartende völlige Abreicherung der Minorität im Sensorkanal hin.

Die Abnahme der Minoritätskonzentration spiegelt sich ebenfalls im Initialisierungsstrom wider. Mit jeder Initialisierungsphase nimmt er weiter ab, was auf eine jeweils geringere abgereicherte Stoffmenge an Minorität hindeutet. Der Initialisierungsstrom belegt damit analog zum redoxcyclischen Strom die Konzentrationsabnahme der Minorität im Sensorkanal und unterstreicht damit die Richtigkeit des prinzipiellen Zusammenhangs zwischen Minoritätskonzentration und Anstieg des redoxcyclischen Stroms.

Auffällig in der redoxcyclischen Kurve ist der Sprung in der Nähe von 2000 nA. Dies ist der Messung mittels variabler linearer Verstärkung zu schulden. Bei 1800 nA

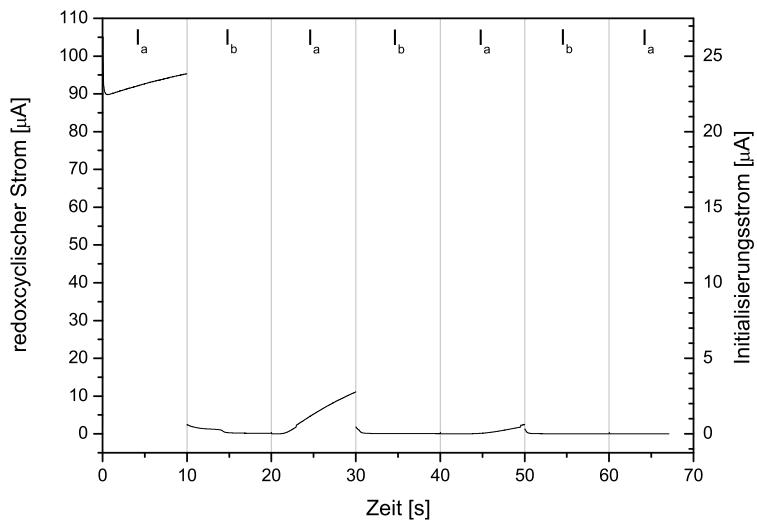


Abbildung 7.6: Redoxcyclische Messung an geklebter Halbleiterzelle in Glass (K31), $U_{e1} = 100 \text{ mV}$, $U_{e2} = -400 \text{ mV}$, $t = 10 \text{ s} / 10 \text{ s}$ (Redox.,Init.).

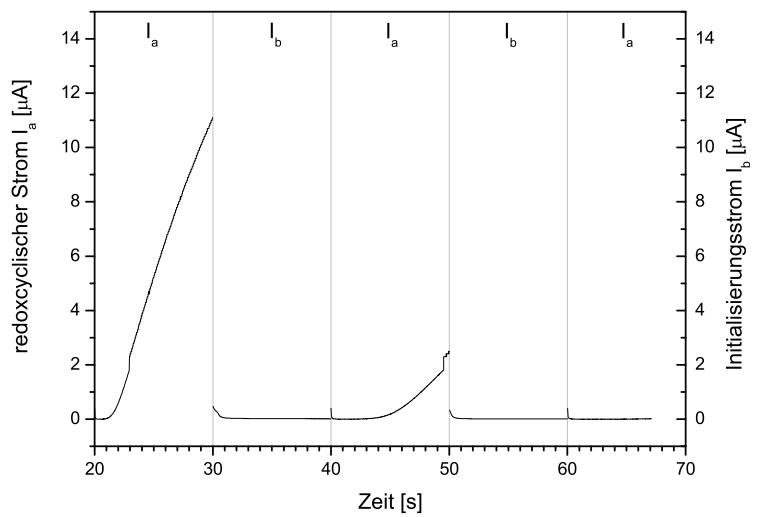


Abbildung 7.7: Redoxcyclische Messung an geklebter Halbleiterzelle in Glass (K31) nach Abbildung 7.6 mit Fokus auf 2. und 3. Redoxcyclingphase..

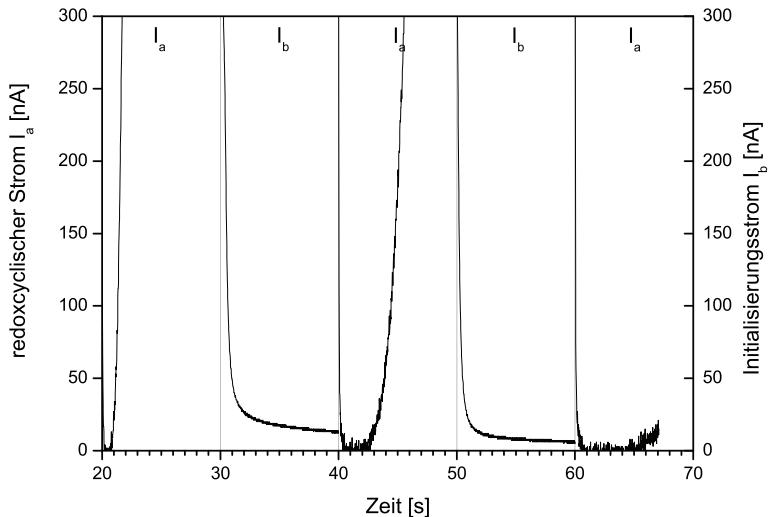


Abbildung 7.8: Redoxcyclische Messung an geklebter Halbleiterzelle in Glass (K31) nach Abbildung 7.7 mit Fokus auf Initialisierungsströme und Einsetzen der redoxcyclischen Ströme.

bzw. 2000 nA liegt die Umschaltenschwelle zwischen den beiden Auflösungen von 1 nA bzw. 100 nA. Da der programmierbare Verstärker für jede Verstärkungsstufe eine andere Offsetspannung aufweist, erscheint in der Messkurve ein Sprung um genau diesen Offset. In Abbildung 7.9 ist eine Messung dargestellt, bei der der Stromanstieg einen Wert annimmt, bei dem die geringere Auflösung von 100 nA keinen genauen Messwert zulässt. Durch das Rauschen im Stromsignal schwankt der Messwert sehr lange um ein LSB. Die rot überlagerte 20-Punkt-Mittelwertkurve macht deutlich, dass in diesem Fall ein komplexerer Filter notwendig ist, um ein brauchbares Messsignal zu erhalten. Abhilfe ohne rechenintensiven Filter kann hier die Messung mittels Stromkompensation bieten. Hierbei ist die Schwelle Anlass zum Aufschalten eines höheren Kompensationsstroms, so dass die Eingangsspannung des ADU wieder nahe Null liegt. Auf diese Weise erwächst nicht die Notwendigkeit eines Umschaltens in eine niedrigere Auflösung. Weiterhin wird dadurch automatisch der Grundstrom kompensiert. Dies ist gerade aus elektrochemischer Sicht interessant, da nunmehr der Grundstrom als zwingendes Optimierungskriterium entfällt.

7.4.4 Diskussion

7.4.4.1 Stromkompensation vs. variable Verstärkung

Wie die Abbildungen 7.7 und 7.9 ersichtlich wurde, ist das Umschalten zwischen den Auflösungen (1 nA und 100 nA) im Messpfad mit einem Signalsprung verbunden. Hinzu kommen Messfehler bzw. Messungenauigkeiten bei geringem Stromanstieg, welche kaum oder nur sehr aufwendig eliminiert werden können (siehe Abbildung 7.9). Die Messung mittels Stromkompensation ist ebenfalls mit Sprüngen verbunden, jedoch behält sie über den gesamten Messbereich eine gleich hohe Auflösung (1 nA) und ist dadurch nicht anfällig für die erwähnten Messfehler. Da die Sprünge in Richtung und Höhe antizipiert werden können, sie sind abhängig von Stromanstiegsrichtung und Größe des ADU-Messbereiches, ist es leichter diese herauszurechnen. Eine Möglichkeit ist

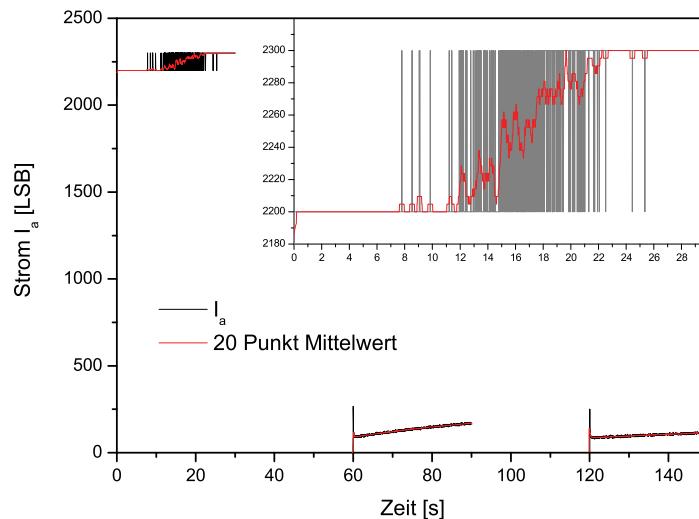


Abbildung 7.9: Redoxcyclische Messung an der Auflösungsumschaltgrenze an geklebter Halbleiterzelle in Glass (K31), $U_{e1} = -85 \text{ mV}$, $U_{e2} = -200 \text{ mV}$, $t = 30 \text{ s} / 30 \text{ s}$. Das Inset zeigt die Vergrößerung der ersten redoxcyclischen Messphase.

das Abschätzen des nächsten Stromwertes anhand des bisherigen Anstieges. Die Differenz zwischen diesem abgeschätzten Stromwert und dem tatsächlich gemessenen, wird vom neuen Stromwert abgezogen. So verursacht das Berechnen der Analytkonzentration durch Bildung der Ableitung keinen Puls im zeitlichen Verlauf der Analytkonzentrationskurve.

Ein weiterer Vorteil der Stromkompensation ist die automatische Kompensation des Grundstromes. Für die Bereichswelterschaltung der Stromkompensation wird lediglich der absolute Stromwert herangezogen. Da der Grundstrom lediglich einen gewissen, nicht näher zu bestimmenden Anteil an dem Stromwert hat und die Stromkompensation immer aktiv ist, wird mit jeder Kompensation der Grundstrom mit abgedeckt.

Der absolute Messbereich beider Messmethoden ist von unterschiedlichen Faktoren abhängig (Auflösung der ADU und DAU, Schrittweite der Stromkompensation, Verstärkungsstufen) und kann dadurch auf gleiche Werte dimensioniert werden (siehe Tabelle 7.2).

7.4.4.2 Tauglichkeit des Sensors

Wie die Messung in Abbildung 7.6 zeigt, sinkt der Anteil von Störkomponenten in der Sensorlösung innerhalb von 3 Messzyklen stark ab. Voraussetzung dafür war jedoch eine Vorlaufzeit von ca. einer Stunde, in der der Sensor im redoxcyclischen Betrieb lief, also periodisch Initialisierungen durchführte. Mit der zu erwartenden Verzögerungszeit für das Eindringen des Analyten durch die Membran, sollte der Sensor im Dauerbetrieb die besten Messergebnisse erzielen. Der Kurzzeitbetrieb von wenigen Minuten, wird vermutlich nicht die Selbstreinigung und das Einschwingen des Analyteinstroms durch die Membran hinreichend gut für stabile Messwerte erlauben. Daher ist der Dauerbetrieb mit dem derzeitigen Wissensstand zu empfehlen.

Da der Sensor keine Vorbereitung des Analyten benötigt und die Messelektronik mit Batterie und mobilem PC oder PDA betrieben werden kann, ist der Sensor tauglich

für den mobilen Betrieb im Feld. Er kann demnach auch für Messungen in Gewässern eingesetzt werden. Diese Art der Benutzung steht etwas im Widerspruch zu der Empfehlung des Dauerbetriebes, jedoch konnten mit zwei Batteriepacks bestehend aus je 8 Batterien LR 14 (GP Super Alkaline 1,5 V) Messzeiten von ca. 10 Stunden erreicht werden.

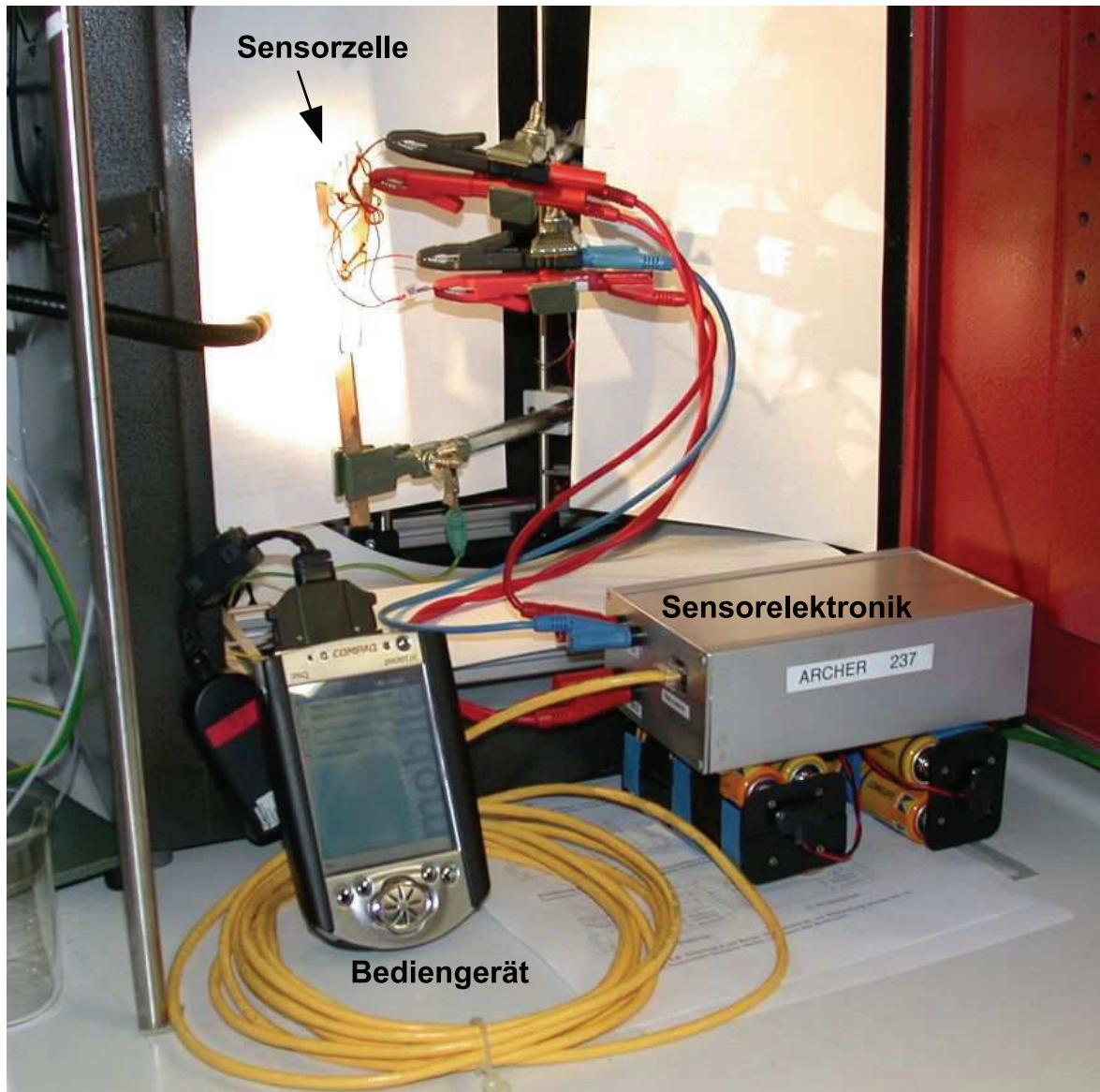


Abbildung 7.10: Gesamtsystem im Labor bestehend aus Sensorzelle (K31), Sensorelektronik (Archer), Bediengerät (hier PDA).

8 Diskussion

8.1 Aufbau

Aus den vier verfolgten und vorgestellten Ansätzen zum Design und der Herstellung einer redoxcyclischen Sensorzelle hat sich einer, der Halbleiteraufbau 2, als tauglich erwiesen.

Die Gewebezelle ist ein durchaus interessanter Ansatz aufgrund der etablierten Herstellungstechnologie. Diese Technologie bietet weiterhin neue mögliche Einsatzfelder von elektrochemischen Sensoren, da sie den Sensor leicht in andere Gewebe integrieren kann. Besonders nachteilig wirken sich jedoch der erreichbare Elektrodenabstand von größer 100 µm und die zu erwartende Behinderung der Diffusion durch das tragende Gewebe aus. Ließe sich der Elektrodenabstand wesentlich verringern, so könnte die Gewebezelle durchaus eine Alternative werden.

Der Aufbau als Multilayer aus Membran- und Metallfolien oder metallisierten Kunststofffolien ließ sich im Labor durchaus herstellen, degenerierte jedoch sehr schnell. Problematisch waren dabei zum einen die Reproduzierbarkeit als auch die Genauigkeit. Weiterhin erwiesen sich die Verbindungen als mechanisch und chemisch instabil, wodurch sie nach 2 bis 3 Tagen oder ein paar Wochen komplett unbrauchbar wurden. Eine maschinelle Herstellung ist mit den bekannten Mitteln sehr aufwendig. Die Herstellung des Multilayers in Dünnschichttechnik könnte insofern eine Alternative darstellen, dass sie bekannte Technologien nutzt und ein großes Reservoir an Erfahrungen mitbringt. In jedem Fall bleibt der Aufbau aufwendig, da auch bei Herstellung in Dünnschichttechnik viele Lagen von Metall- und Kunststoffschichten und somit viele Prozessschritte notwendig sind.

Die beste Genauigkeit und vor allem Reproduzierbarkeit lieferte der Halbleiteraufbau 2 hergestellt in Dünnschichttechnik. Der wesentlichsste Faktor zum Erfolg dieses Aufbaus ist die Erzeugung des Sensorkanals mit Hilfe eines Grabens anstelle von strukturiertem Kleber. Damit wird die Notwendigkeit des anodischen Bondens durch mehrere Mikrometer Isolation eliminiert, wie sie beim ursprünglichen Design bestand. Zustande kommen die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit vor allem durch die gut bestimmmbaren Ätzraten in Silizium bzw. Glas für das Ätzen des Grabens und die wieder verwendbaren Fotolithographiemasken. Alle für die Herstellung verwendeten Prozesse sind bekannt und durchweg in der Halbleiterindustrie verfügbar, so dass eine maschinelle Herstellung einfach eingerichtet werden kann. Der Aufwand kann dabei durch die weit verbreitete Automatisierung dieser Prozesse stark reduziert werden. Weiterhin benötigt der Halbleiteraufbau 2 weniger Prozessschritte als zum Beispiel der Multilayer in Dünnschichttechnik. Die meisten Prozessschritte sind jedoch nasschemisch, so dass die ökologischen Kosten nicht gering sind.

Einen prinzipiellen Unterschied für den Halbleiteraufbau 2 gibt es in der Verbindungstechnologie. Es besteht die Wahl zwischen Kleben und anodischem Bonden. Der Vorteil des Klebens besteht hauptsächlich in der einfachen und schnellen Herstellung. Als Ausgangsmaterial kann herkömmliches Glas verwendet werden, so dass viele Herstellungsschritte wie das Aufbringen eines Isolationsschicht entfallen. Schwierig wird es jedoch beim Kleben. Nach bisherigen Erfahrungen kann dies kaum maschinell erfolgen, so dass für die Herstellung Handarbeit notwendig ist. Damit erscheint das Kleben als Fügetechnik dem manuellen Aufbau im Labor vorbehalten. Ein wesentlicher Nachteil ist die Verwendung eines Klebers. Mit dem Kleber ist ein lösliches Material in der Sensorzelle. Da es auch im Sensorkanal gegenüber der Sensorlösung exponiert ist, stellt es eine ernst zu nehmende Fehlerquelle dar. Bei der Verwendung von Glas als Ausgangsmaterial ist die Verwendung von Flusssäure zum Ätzen des Grabens ein Risiko. Abhilfe könnten hier die Strukturierung durch Verformen von angeschmolzenem Glas schaffen.

Die Alternative, das anodische Bonden, benötigt dagegen keine weiteren Stoffe in der Sensorzelle. Zudem lässt es eine genauere Einstellung des Elektrodenabstandes zu, da es keine extra Schicht erzeugt, wie das Kleben. Die Klebeschicht betrug in allen geklebten Aufbauten zwischen 1 bis 4 μm . Dies ist eine große Toleranz bei gewünschten Elektrodenabständen von zirka 10 μm . Diese Toleranz ist unproblematisch solange der genaue Elektrodenabstand ermittelt werden kann. Da bisher nur zerstörende Messmethoden dazu verfügbar sind, kann der Abstand nicht ermittelt werden, sofern die Sensorzelle benutzbar bleiben soll. Diese Probleme bringt das anodische Bonden nicht mit sich. Vor dem Bonden kann sehr exakt (auf 1 nm genau) die Tiefe des Grabens und die Höhe der Elektroden bestimmt werden (siehe Abbildung 4.30). Da das Bonden keine weitere Schicht erzeugt, können die Messergebnisse direkt miteinander verrechnet werden, um den Elektrodenabstand zu ermitteln. Die Toleranz des Abstandes ist daher nur von den Toleranzen des Ätzens und des Elektordensputters abhängig, welche auch für den Aufbau mit Klebetechnik gelten. Die Verfügbarkeit von Bondmaschinen für das maschinelle Bonden ist ein weiterer Vorteil des anodischen Bondens gegenüber dem Kleben.

Der variable Elektrodenaufbau wurde ebenfalls erfolgreich umgesetzt, ist jedoch kein potentieller Sensorsaufbau. Es ist vielmehr eine Vereinfachung des Sensorkanals, basierend auf vorangegangenen Arbeiten wie denen von Letaw und Bardeen [28]. Er besitzt keine Membran und ist somit nicht gegenüber seiner Umwelt geschlossen und weist keine definierte Eindringrichtung für Analyten auf. Somit kann er nicht als Sensor eingesetzt werden. Aufgrund der Einstellbarkeit des Elektrodenabstandes und der Möglichkeit, die Sensorlösung schnell austauschen zu können, eignet er sich gut für prinzipielle Untersuchungen. Einige wurden bereits hier und von Spilker in [32] durchgeführt und dargestellt. Sein einfacher Aufbau mit Labormitteln ermöglicht eine unkomplizierte Nutzung. Voraussetzungen sind lediglich die Möglichkeit, Platinelektroden in Glas einzuschmelzen, trotz unterschiedlicher Temperaturkoeffizienten, und die Elektroden hinreichend plan zu schleifen. Nachteilig erscheint zunächst die Einstellgenauigkeit von lediglich 5 μm . Mit der von Spilker vorgeschlagenen Methode, welche die Korrektur der gesamten Messreihe nach deren Aufnahme ermöglicht, reduziert sie sich jedoch auf kleiner 1 μm . Zusammen mit dieser Korrekturmethode eignet sich der variable Aufbau für theoretische Untersuchungen an Teilaspekten des redoxcyclischen Sensors. Die ersten Untersuchungen mit diesem Aufbau konnten genutzt werden, um das theoretische mathematische Modell der redoxcyclischen Methode zu verifizieren.

8.2 Mathematisch theoretisches Modell

Das mathematisch theoretische Modell umfasst sowohl die allgemeine Modellierung der wesentlichen Vorgänge der redoxcyclischen Methode (siehe Gleichungen Seite 64f.), als auch die speziellen Rahmenbedingungen des variablen Elektrodenaufbaus und des Halbleiteraufbau 2 (siehe Anhang A). Es erlaubt somit die Berechnung aller Elektrodenformen bei entsprechender Anpassung der geometrischen Verhältnisse des Modells. Voraussetzung des Modells ist unter anderem eine homogene Sensorlösung. Das heißt, das Modell geht davon aus, dass der Analyt erst zum Zeitpunkt null in den Sensor eindringt. Vorher ist die Sensorlösung, also der Redoxmediator, gleichverteilt. Dies steht im Gegensatz zur Realität. Der Analyt dringt in den Sensor ein, sobald dieser in die Lösung getaucht wird. Weiterhin ist die Sensorlösung selten in einem homogenen Zustand, ganz besonders nicht mit konstantem Konzentrationsgleichgewicht. Letzteres tritt nicht auf, da die Sensorlösung immer Störkomponenten beinhaltet und das Konzentrationsgleichgewicht nur sehr schwer allein durch Ansetzen der Lösung herzustellen ist. In der Realität sorgt die Initialisierungsphase für stabile Verhältnisse, jedoch nicht für eine im ganzen Sensor homogene Sensorlösung. Lediglich zwischen den Elektroden und in einigen sie umgebenden Bereichen kann dann näherungsweise Homogenität angenommen werden. Der dadurch eingeführte Fehler ist jedoch eher gering, sofern die Messungen im laufenden Betrieb stattfinden. Das heißt, solange der Analyt kontinuierlich in den Sensor eintritt, sind die Verhältnisse vergleichbar mit den modellierten. Dies ist auf den Umstand zurückzuführen, dass das kontinuierliche Eindringen und das erstmalige Eindringen des Analyten sich lediglich in einer Zeitverzögerung wiederspiegelt. Im realen Sensor ist bei Umschalten in die redoxcyclische Messphase die entsprechende Redoxmediatorkomponente sofort an den Elektroden, in der Simulation jedoch erst an der Membran. Da die Diffusionsverhältnisse bei beiden gleich sind, spiegelt sich der Ortsunterschied in einer Verzögerungszeit wieder. Die Amplitude des Signals bleibt jedoch dieselbe.

Für weitere Untersuchungen ist es jedoch möglich, die numerische Berechnung der Modellgleichung so abzuändern, dass Initialisierung und kontinuierlicher Eintritt des Analyten ebenfalls abgebildet werden. Dies erfordert eine Einbeziehung der Reaktion zwischen Analyt und Redoxmediator. Das vorliegendem Modell geht davon aus, dass der Analyt bei Eintritt in den Sensorraum (nach Passieren der Membran) sofort und vollständig mit dem Redoxmediator reagiert. Dies ist unproblematisch, da die Konzentration des Analyten sehr klein gegenüber der Majoritätskonzentration ist (Faktor 100 bis 1000).

Weiterhin implementiert das Modell lediglich den Diffusionskoeffizienten der strombegrenzenden Redoxmediatorkomponente. Dies führt zu sprunghaften Übergängen im berechneten Strom bei Konzentrationsverhältnissen des Redoxmediators von 1 : 1. Dieses Verhältnis ist für Untersuchungen an der redoxcyclischen Methode jedoch irrelevant, da in diesem Arbeitspunkt keine sinnvolle Messung vorgenommen werden kann.

Die vergleichenden Experimente (Kapitel 5.3.1, Seite 69ff) zeigen, dass das Modell mit diesen Einschränkungen die realen Verhältnisse sehr gut widerspiegelt. Sowohl statisches als auch dynamisches Verhalten kommen den realen Verhältnissen in der Sensorzelle sehr nahe (Abbildungen 5.5, 5.8, 5.9), so dass das Modell für theoretische Untersuchungen der redoxcyclischen Methode geeignet ist.

8.3 Konzept des redoxcyclischen Sensors

Das Konzept des redoxcyclischen Sensors gibt zunächst einen Überblick über auftretende Ströme und Spannungen an der redoxcyclischen Sensorzelle aus schaltungstechnischer Sicht. Die Annahmen über Signalformen gehen sowohl auf theoretische Überlegungen aus dem Patent von Jeroschewski et. al. [2], als auch auf erste Messungen durch Spilker [32] am variablen Elektrodenaufbau zurück.

Für die Signalerfassung stehen mehrere Möglichkeiten zur Auswahl. Die Wahl der Bereichserweiterung mittels Stromkompensation bietet offensichtlich die meisten Vorteile. Es ermöglicht einen Messbereich von sechs Dekaden bei gleich bleibend hoher Auflösung. Nachteilig sind hier die großen Offsetfehler durch die Stromkompensation. Besonders glücklich wirkt sich jedoch der Umstand aus, dass die gesuchte Größe, die Analytkonzentration, vom Anstieg des Stromsignals abhängt. Dadurch fallen Offsetfehler, welche in der Regel konstant sind, aus dem Messsignal vollständig heraus. Driften, welche in der Regel an große Änderungen von Rahmenparametern gebunden sind, wie zum Beispiel Temperatur und Zeit, fallen innerhalb der wenigen Sekunden dauernden Messzeiten kaum ins Gewicht. Für den längerfristigen Gebrauch ist eine Kalibrierung bereits aus elektrochemischen Gründen, wie eventuelle Veränderungen an den Elektroden und in der Sensorlösung, notwendig.

Die automatische Modierkennung gestaltet sich aufgrund der Strommessmethode als sehr einfach und hat sich im Laborbetrieb bewährt. Ebenso hat sich die Wahl von Ethernet-TCP/IP als Datenschnittstelle im Betrieb als tauglich herausgestellt. Jedes Endgerät mit dieser Schnittstelle und einem Webbrowser genügt, um alle Funktionen des Sensors zu nutzen. Für den Einsatz in automatischen Anlagen ist die Schnittstelle ebenso geeignet, da die verwendeten Schnittstellen und Protokolle (Ethernet und TCP/IP) mittlerweile Einzug in die Automatisierungstechnik gehalten haben. Des Weiteren ist die für den Betrieb notwendige Kommunikation nicht an Bedienereingaben gebunden.

9 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt mögliche elektrochemische Sensorstrukturen, in denen die redoxcyclische Messmethode nach Jeroschewski et. al. realisiert wird und deren Herstellungstechnologien. Weiterhin zeigt sie einen Weg, um diese Messmethode mathematisch zu fassen, numerisch zu modellieren und damit theoretischen Betrachtungen zugänglich zu machen. Der dritte Aspekt dieser Arbeit umfasst den Signalfluss im redoxcyclischen Sensor und ein Konzept zur Erfassung und Bewertung der elektrischen Signale zur Gewinnung der Analytkonzentration als Messgröße.

Mit den Sensorstrukturen in Dünnschichttechnik wurden zwei erfolgreich getestete Sensorzellen aufgebaut, die Halbleiterstruktur 2 in geklebter und gebondeter Ausführung. Sie bedürfen ausschließlich herkömmlicher industriell verfügbarer Herstellungstechnologien und sind damit nicht nur für den Laborbetrieb, sondern ebenso für eine großtechnische Fertigung relevant. Eine Besonderheit in der Herstellung liegt in der Nutzung makroskopischer Strukturen zur Erzeugung der benötigten mikroskopischen Strukturen, insbesondere des Arbeitselektrodenabstandes im Bereich von 10 µm. Dies kann eine eventuelle großtechnische Fertigung vereinfachen, was sich in der Regel in niedrigeren Herstellungskosten widerspiegelt. Erste Messergebnisse mit Sensorzellen aus der Laborfertigung waren durchweg reproduzierbar. Industriell gefertigte Sensorzellen lassen noch bessere Ergebnisse in Reproduzierbarkeit und Genauigkeit erwarten, aufgrund der wesentlich höheren Maßhaltigkeit und Positioniergenaugkeit im industriellem Herstellungsprozess.

Parallel wurde ein in den Elektrodenabständen variabler Aufbau für die Untersuchung der redoxcyclischen Messmethode realisiert. Anhand dieses Aufbaus wurde ein im Rahmen dieser Arbeit hergeleitetes mathematisches Modell der Messmethode verbessert und erfolgreich verifiziert. Es belegt auf mathematischem Wege den zuvor von Jeroschewski et. al. [2] postulierten integralen Zusammenhang zwischen der Analytkonzentration und dem auftretenden Messstrom. Für theoretische Untersuchungen wurde das Modell für die Geometrien des variablen Aufbaus und der Halbleiterstruktur 2 numerisch gelöst. Das Modell erlaubt neben der theoretischen Untersuchung der Messmethode unter anderem die Untersuchung der Einflüsse der Sensorstruktur auf das Verhalten des Sensors, welche von Spilker in [32] bereits extensiv genutzt wurde. Mit dem Modell wird ebenso der Weg für die Optimierung und Abschätzung der Tauglichkeit der Sensorstrukturen noch bevor derer technischen Umsetzung geebnet. Mögliche Optimierungswege für die bekannten Sensorstrukturen konnten in Elektrodengröße, -abstand und -position im Sensorkanal, den Membraneigenschaften, der Mediatrikonzentration und den Elektrodenspannungen identifiziert werden.

Der prinzipielle Signalfluss, die zu erwartenden Signalformen und deren Erfassung und Bewertung wurden im Konzept des redoxcyclischen Sensors dargelegt. Besonderes Augenmerk lag dabei auf dem Umstand, dass die redoxcyclische Messmethode, im Ge-

gensatz zu vielen herkömmlichen Messmethoden, mehr als eine Spannungsquelle und ein bestimmtes zeitliches Regime dieser benötigt. Weiterhin wurden alle messtechnisch relevanten Spannungen und Ströme im redoxcyclischen Sensor beschrieben. Für die Signalerfassung wurden zwei mögliche Strategien identifiziert, welche es ermöglichen die notwendigen fünf bis sechs Dekaden des Signalbereiches bei gleich bleibend hoher Auflösung abzudecken. In einem Fall wurde dazu eine dynamische Stromkompensation verwendet, welche gleichzeitig in der Lage ist, die Grundströme der redoxcyclischen Zelle im Messsignal zu unterdrücken. Diese Strategie ermöglicht ebenfalls eine Ausdehnung der redoxcyclischen Messphase gegenüber der wiederkehrend notwendigen Initialisierungsphase. Auf Basis der Signalbewertung, welche durch die Signalüberwachung der Stromkompensation stark vereinfacht ist, konnte der Sensor befähigt werden, selbstständig die Initialisierung einzuleiten oder bei zu hoher Analytkonzentration in den amperometrischen Betrieb umzuschalten, welchen die Sensorzelle ebenfalls ermöglicht. Für die Gewinnung der Analytkonzentration konnten Berechnungsformeln mit Kalibrationsfaktoren aus dem mathematischen Modell gewonnen werden.

Mit einem Prototypen der Messelektronik und verschiedenen Sensorzellen der Halbleiterstruktur 2 konnte das Sensorkonzept erfolgreich belegt werden. Erste Messungen zeigten die erwarteten Signalverläufe. Damit ist erstmals ein vollständiger redoxcyclischer Sensor geschaffen worden. Dies beinhaltet die Sensorzelle und deren Herstellung, die Messelektronik mit den als notwendig erkannten Erfassungs- und Bewertungsalgorithmen und eine mathematische Grundlage zur weiteren theoretischen Durchdringung der neuartigen Messmethode von Jeroschewski et al..

Auf dieser Grundlage sind weitere Untersuchungen zur genaueren Charakterisierung des redoxcyclischen Sensors als Ganzes möglich. Von Interesse sind dabei im Wesentlichen Sensorparameter wie Reaktionszeiten, Übertragungsverhalten, strukturbedingte Querempfindlichkeiten und die Optimierung der Elektrodenspannungen. Für die Sensorzelle im Halbleiteraufbau 2 ist die Umsetzung der vorgeschlagenen Optimierungen, als auch die genauere Untersuchung und Optimierung der Elektrodenstrukturen im Sensorkanal offen. Eine Kalibrierung inklusive Vorgehensweise und deren Ergebnisse wurde bereits von Spilker in [32] für die hergestellten Sensorzellen in Halbleiteraufbau 2 durchgeführt und steht zusammen mit der vorliegenden Arbeit für weiterführende Arbeiten zur Verfügung.

Teile dieser Arbeit flossen mit in ein weiteres Patent zur redoxcyclischen Messmethode ein und sind zur Veröffentlichung in einschlägiger Fachliteratur eingereicht [3, 62, 63].

10 Literaturverzeichnis

- [1] SPENCE, Dana M.: Bioanalytical challenges for analytical chemists. In: *Analyst* 129 (2004), S. 102–103
- [2] Schutzrecht WO 01/53815 A2 (26. Juli 2001). JEROSCHEWSKI, Paul ; GRABOW, Harald (Erfinder). Method for detecting redox-active substances
- [3] Schutzrecht 10 2005 007 539.8-52 (17. Februar 2005). JEROSCHEWSKI, Paul ; SPILKER, Björn ; GRABOW, Harald ; RANDHAHN, Jean (Erfinder); Universität Rostock (Anmelder). Einrichtung zur Bestimmung redoxaktiver Stoffe
- [4] JEROSCHEWSKI, Prof. Dr. P.: *Persönliche Kommunikation*. 2001
- [5] KOVACS, G.T.A. ; MALUF, N.I. ; PETERSEN, K.E.: Bulk Micromaching of Silicon. In: *Proceedings of the IEEE* 86 (1998), Nr. 8, S. 1536 – 1551
- [6] CASSIDY, J.F. ; CLINTON, C. ; BREEN, W. ; FOSTER, R. ; O'DONOOGHUE, E.: Novel Electrochemical Device for the Detection of Cholesterol or Glucose. In: *Analyst* 118 (1993), S. 415–418
- [7] HEINEMAN, William R. ; KISSINGER, Peter T.: Analytical Electrochemistry: Methodology and Applications of. In: *Anal. Chem.* 52 (1980), S. 138–151
- [8] SCHWARTZ, Jon A. ; VYKOUKAL, Jody V. ; GASCOYNE, Peter R. C.: Droplet-based chemistry on a programmable micro-chip. In: *Lab Chip* 4 (2004), S. 11–17
- [9] GRIEBEL, Anja ; RUND, Sabine ; SCHÖNFELD, Firedhelm ; DÖRNER, Wolfgang ; KONRAD, Renate: Integrated polymer chip for two-dimensional capillary gel electrophoresis. In: *Lab Chip* 4 (2004), S. 18–23
- [10] IVANIC, R. ; REHACEK, V. ; NOVOTNY, I. ; BRETERNITZ, V. ; SPIESS, L. ; KNEDLIK, Ch. ; TVAROZEK, V.: Sputtered yttrium oxide thin films appropriate for electrochemical sensors. In: *Vacuum* 61 (2001), S. 229–234
- [11] NIWA, Osamu ; MORITA, Masao ; TABEI, Hisao: Electrochemical behaviour of reverible redox species at interdigitated array electrodes with different geometries: consideration of redox cycling and collection efficiency. In: *Anal. Chem.* 62 (1990), S. 447–452
- [12] FARSANG, G. ; DANKHAZI, T. ; LORANTH, J. ; DARUHAZI, L.: Comparative Study of a thin-layer cell for analysis of stationary and streaming solutions. In: *Talanta* 35 (1988), Nr. 11, S. 855–860

- [13] DARUHAZI, Laszlo ; TOKUDA, Koichi: Cyclic voltammetry for reversible redox-electrode reactions in thin-layer cells with closely separated working and auxiliary electrodes of the same size. In: *J. Electroanal. Chem.* 264 (1989), Nr. 1-2, S. 77–89
- [14] BARD, Allen J. ; FAULKNER, Larry R.: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York : John Wiley and Sons, 1980
- [15] KWAK, Juhyoun ; BARD, Allen J.: Scanning electrochemical microscopy. Theory of the feedback mode. In: *Anal. Chem.* 61 (1989), S. 1221–1227
- [16] BARD, Allen J. ; DENAULT, Guy ; FRIESNER, Richard A. ; DORNBLASER, Bright C. ; TUCKERMAN, Laurette S.: Scanning electrochemical microscopy: theory and application of the transient (chronoamperometric) SECM response. In: *Anal. Chem.* 63 (1991), S. 1282–1288
- [17] BRETT, C. M. A. ; BRETT, A. M. O.: *Electrochemistry: principles, methods, and applications*. Oxford : Oxford Sience Publications, 1998
- [18] KONOPKA, S. J. ; McDUFFIE, Bruce: Diffusion coefficients of ferri- and ferrocyanide ions in aqueous media, using twin-electrode thin-layer electrochemistry. In: *Anal. Chem.* 14 (1970), Nr. 42, S. 1741–1746
- [19] AOKI, Koichi ; TANAKA, Mitsuya: Time-dependence of diffusion-controlled currents of a soluble redox couple at interdigitated microarray electrodes. In: *J. Electroanal. Chem.* 266 (1989), S. 11–20
- [20] HAASE, H.-J.: *Praxis der Elektroanalytischen Messtechnik*. Regensburg : Books on Demand GmbH, 2002
- [21] HAMANN, C. H. ; VIELSTICH, W.: *Elektrochemie - 3., völlig überarb. und erw. Aufl.* Weinheim : WILEY-VCH, 1998
- [22] HAASE, Karen ; TROMMER, Andreas: *Amperometrische Sensor zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff/Sulfid im Spurenbereich*, Universität Rostock, Dissertation, 1992
- [23] LEDDY, Johna ; ZOSKI, Cynthia G.: Chronopotentiometry in thin-layer electrochemical cells: a new look at transition-time derivations including multicomponent systems. In: *J. Electroanal. Chem.* 543 (2003), S. 13–22
- [24] ISRAEL RUBINSTEIN (ED.), Christian A.: *Physical Electrochemistry: Electrochemistry at Ultramicroelectrodes*. New York : Dekker, 1995
- [25] JEROSCHEWSKI, P. ; STEUCKART, C. ; KÜHL, M.: An Amperometric Microsensor for the Determination of H_2S in Aquatic Environments. In: *Anal. Chem.* 68 (1996), S. 4351–4357
- [26] STEUCKART, Carsten: *Amperometrischer Mikrosensor für Schwefelwasserstoff in wässrigen Systemen*, Universität Rostock, Dissertation, 1997

- [27] ANDERSON, Larry B. ; REILLEY, Charles N.: Thin-layer electrochemistry: steady-state methods of studying rate processes. In: *J. Electroanal. Chem.* 10 (1965), S. 295–305
- [28] LETAW JR., H. ; BARDEEN, J.: Electrolytic Analog Transistor. In: *J. Appl. Phys.* 25 (5) (1953), S. 600–606
- [29] BROOKS, Sunday A. ; KENNEDY, Robert T.: A microfabricated flow-through cell with parallel-opposed electrodes for recycling amperometric detection. In: *J. Electroanal. Chem.* 436 (1997), S. 27–34
- [30] MANOS, Dennis M. ; FLAMM, Daniel L.: *Plasma Etching*. San Diego : Academic Press, 1989
- [31] SCHMITT, G. ; SCHULTZE, J.-W. ; FASSBENDER, F. ; BUSS, G. ; LÜTH, H. ; SCHÖNING, M.J.: Passivation and corrosion of microelectrode arrays. In: *Electrochimica Acta* 44 (1999), S. 3865–3883
- [32] SPILKER, Björn: *Der redoxcyclische Sensor - Ein neuartiger elektrochemischer Sensor zur Bestimmung redoxaktiver Stoffe*, Universität Rostock, Dissertation, 2005
- [33] SCHARIFKER, Benjamin R. ; BOCKRIS ET AL., John O. (Hrsg.): *Microelectrode Techniques in Electrochemistry in Modern Aspects of Electrochemistry, Number 22*. New York : Plenum Press, 1992
- [34] LEE, Hye J. ; BERIET, Carine ; FERRIGNO, Rosaria ; GIRAUT, Hubert H.: Cyclic voltammetry at a regular microdisc electrode array. In: *J. Electroanal. Chem.* 502 (2001), S. 138–145
- [35] NIKLAUS, F. ; ANDERSSON, H. ; ENOKSSON, P. ; STEMME, G.: Low temperature full wafer adhesive bonding of structured wafers. In: *Sensors and Actuators A* 92 (2001), S. 235–241
- [36] Dow Chemicals: *Processing Procedures for CYCLOTENE 4000 Series Photo-BCB Resins (Puddle Develop Process)*. Revision Februar 2005
- [37] Dow Chemicals: *Rework Procedures for CYCLOTENE 3000 Series and 4000 Series Resins*. Revision Februar 2005
- [38] Allresist: *Produktinformation für Experimentalmuster Positiv-Photoresists X AR-P 3230/1..3 Kleberesist*, Oktober 1997
- [39] Allresist: *Produktinformation für Experimentalmuster Positiv-Photoresists X AR-P 3230/4 Kleberesist*. August 2003
- [40] JENA, IPHT: *Persönliche Kommunikation*. 2002
- [41] ROOIJEN, H. P. v.: Noise and drift phenomena in amperometric and coulometric detectors for HPLC and FIA. In: *Journal of Liquid Chromatography* 6 (1983), S. 2231–2254

- [42] GÖPEL, W. ; JONES, T. A. ; KLEITZ, M. ; LUNDSTRÖM, J. ; SEIYAMA, T. ; GÖPEL, W. (Hrsg.) ; HESSE, J. (Hrsg.) ; ZEMEL, J.N. (Hrsg.): *Sensors: a comprehensive survey*. Bd. Vol. 2. Chemical and biochemical sensors Part I. Weinheim : VCH, 1991
- [43] KENDALL, D.L.: Vertical Etching of Silicon at very high aspect ratios. In: *Ann. Rev. Matr. Sci.* 9 (1979), S. 373–403
- [44] HILLERINGMANN, Ulrich: *Silizium-Halbleitertechnologie, 3. Aufl.* Stuttgart : Teubner, 2002
- [45] SCHADE, K.: *Halbleitertechnologie Band 1*. Berlin : VEB Verlag Technik, 1981
- [46] MIHALCEA, C. ; KHUMPUANG, S. ; KUWAHARA, M. ; YANG, Z. ; MAEDA, R. ; TOMINAGA, J. ; ATODA, N.: Ultra-Fast Anisotropic Silicon Etching with Resulting Mirror Surfaces in Ammonia Solutions. In: *Proceedings Transducers '01 Eurosensors XV 11th Intl. Conf. on Solid-State Sensors*, 2001
- [47] BENEKING, Heinz: *Halbleitertechnologie*. Stuttgart : B.G. Teubner, 1991
- [48] HINTSCHE, Rainer ; ALBERS, Jörg ; BERNT, Helmut ; EDER, Alfred: Multiplexing of Microelectrode Arrays in Voltammetric Measurements. In: *Electroanalysis* 12 (2000), Nr. No. 9, S. 660–665
- [49] SUZUKI, Hiroaki ; SUGAMA, Akio ; KOJIMA, Naomi: Micromachined Clark oxygen electrode. In: *Sensors and Actuators B* 10 (1993), S. 91–98
- [50] TONG, Q.-Y. ; GÖSELE, U.: *Semiconductor Wafer Bonding*. New York : Wiley, 1999
- [51] KÜCK, H.: *Vorlesungsunterlagen - Prozessanleitungen: Anodisches Bonden von Silizium zu Pyrexglas*. (www.uni-stuttgart.de/izfm): Universität Stuttgart, 2002
- [52] SCHULTZE, J.W. ; TSAKOVA, V.: Electrochemical microsystem technologies: from fundamental research to technical systems. In: *Electrochimica Acta* 44 (1999), S. 3605–3627
- [53] MULDER, J.: *Basic Principles of Membrane Technology 2nd ed.* Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 1996
- [54] PORTER, Mark C.: *Handbook of Industrial Membrane Technology*. New York : William Andrew, 1990
- [55] SCHMIDT-WEINMAR, H. G.: Über die Polarisierung einer symmetrischen Redoxzelle mit kleinen Elektrodenabstand. Eine Methode zur Bestimmung der Ionenbeweglichkeit. In: *Berichte der Bunsengesellschaft*, 1 (1967), Nr. 71, S. 91–101
- [56] Kapitel Teil I.3 und Teil II. In: INZELT, G. ; MARKEN, F. ; NEUDECK, A. ; BOND, A. M.: *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*. Berlin : Springer-Verlag, 2002

- [57] NEUDECK, Andreas ; MARKEN, Frank ; COMPTON, Richard G.: Complex electron transfer kinetic data from convolution analysis of cyclic voltammograms. Theory and application to diamond electrodes. In: *Electroanalysis* 11 (15) (1999), S. 1149–1154
- [58] BRITZ, Dieter: *Digital Simulation in electrochemistry, 2nd ed.* Berlin : Springer, 1988
- [59] MYLAND, Jan C. ; OLDHAM, Keith B.: Constant-current unsupported electrolysis in a thin cell: a comparative study of analytical and simulative modelling. In: *J. Electroanal. Chem.* 568 (2004), S. 101–114
- [60] LIDE, David R.: *Handbook of Chemistry and Physics.* CRC Press, 1999
- [61] SEEL, Fritz: *Grundlagen der analytischen Chemie, 7th Ed.* Weinheim : Verlag Chemie, 1979
- [62] RANDHAHN, Jean: *CANeye - webserver.* Diplomarbeit an der Fachhochschule Stralsund, 2001
- [63] SPILKER, Björn ; RANDHAHN, Jean ; GRABOW, Harald ; BEIKIRCH, Helmut ; JEROSCHEWSKI, Paul: New electrochemical sensor for detection of redox active species. In: *J. Electroanal. Chem. (submitted)* (2007)
- [64] GÖPEL, W. ; GRANDKE, T. ; KO, W. H. ; GÖPEL, W. (Hrsg.) ; HESSE, J. (Hrsg.) ; ZEMEL, J.N. (Hrsg.): *Sensors: a comprehensive survey.* Bd. Vol. 1. Fundamentals and General Aspects. Basel : VCH, 1989
- [65] MORGAN, Donald M. ; G. WEBER, Stephen: Noise and Signal-to-Noise Ratio in Electrochemical Detectors. In: *Anal. Chem.* 56 (1984), Nr. 13, S. 2560–2567
- [66] JÄGER, Ernst-Gottfried ; SCHÖNE, Karl ; WERNER, Gerhard: *Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie.* Leipzig : VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1977
- [67] H. BERGE von ; BORMANN, H.-D. ; GRÜNDLER, P. ; JEROSCHEWSKI, P.: *Elektroanalytische Methoden - Grundlagen und Zusammenhänge.* Leipzig : Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig K.-G., 1974 (Lehrprogrammbücher Hochschulstudium)
- [68] SEIFART, M.: *Analoge Schaltungen, 4. stark bearb. Aufl.* Berlin : Verlag Technik, 1994
- [69] ISERMANN, Rolf: *Digitale Regelsysteme, Bd. 1. Grundlagen: Deterministische Regelungen.* Zweite, 'überarb. und erw. Aufl. Berlin : Springer, 1988
- [70] Texas Instruments Incorporated: *MSP430x14x - Mixed Signal Microcontrollers.* 2004
- [71] Burr-Brown Corporation: *OPA627/OPA637 - Precision High-Speed Difet Operational Amplifiers.* 1998

- [72] Burr-Brown Corporation: *PGA204 - Programmable Gain Instrumentation Amplifier*. 1993
- [73] Maxim Integrated Products: *MAX531/8/9 - +5 V, Low-Power, Voltage-Output, Serial 12-Bit DACs*. 1997
- [74] Maxim Integrated Products: *MAX1202/3 - 5V, 8-Channel, Serial, 12-Bit ADCs with 3V Digital Interface*. 1998
- [75] National Semiconductor Corporation: *LM6171 - High Speed Low Power Low Distortion Voltage Feedback Amplifier*. 2003
- [76] tyco Electronics: *V23026 series - Miniature, Sealed PC Board Relay*. 2000
- [77] RANDHAHN, Jean ; SPILKER, Björn ; FLEHR, Jürgen ; GRABOW, Harald ; NEUDECK, Andreas ; JEROSCHEWSKI, Paul ; BEIKIRCH, Helmut: Numerical Model of Electrochemical Behavior of Redox Cycling Sensors. In: *J. Electroanal. Chem.* (*submitted*) (2007)

Anhang A Gleichungen des Simulationsmodells

Grundgleichungen	$c_{bulk} = c_{red} + c_{ox}$ $\frac{\partial c_{ox}}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_{ox}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_{ox}}{\partial z^2} \right)$ $c_{ij}^{new} = c_{ij} + \lambda [c_{i-1,j} + c_{i,j-1} - 4c_{i,j} + c_{i+1,j} + c_{i,j+1}]$ $\lambda = \frac{D\Delta t}{h^2}$
Rand I+II inert	I : $c_{i,1}^{new} = c_{i,1} + \lambda [c_{i-1,1} - 4c_{i,1} + 2c_{i+1,1} + c_{i,2}]$ II : $c_{i,k}^{new} = c_{i,k} + \lambda [c_{i-1,k} + 2c_{i,k-1} - 4c_{i,k} + c_{i+1,k}]$
Rand I+II Elektrode	$E_{II} = E_0 - \frac{RT}{z_e F} \ln \left[2gK e^{\frac{z_e FU}{RT}} \right] - \frac{RT}{z_e F} \ln \left[(1-K) \left(1 + e^{\frac{z_e FU}{RT}} \right) \right. \\ \left. + \sqrt{(2+4K-2K^2)e^{\frac{z_e FU}{RT}} + (K-1)^2 \left(1 + e^{\frac{2z_e FU}{RT}} \right)} \right]$ $K = \frac{1}{c_b A_I} \left(\sum_{i=1}^m A_i c_{i,2} + \sum_{i=1}^m A_i c_{i,k-1} \right)$ $E_I = E_{II} - U$ $c_I = c_{bulk} \frac{1}{1+ge^{\frac{-z_e F}{RT}(E_I-E_0)}}$ $c_{II} = c_{bulk} \frac{1}{1+ge^{\frac{-z_e F}{RT}(E_{II}-E_0)}}$ $I_I = \frac{z_e FD}{h} \sum_{i=x_1}^{x_2} A_i (c_{i,2} - c_{i,1})$ $I_{II} = \frac{z_e FD}{h} \sum_{i=x_1}^{x_2} A_i (c_{i,m} - c_{i,m-1})$ $A_i = h l_y$
Rand III	$c_{1,j}^{new} = c_{1,j} + \lambda [c_{1,j-1} - 4c_{1,j} + 2c_{2,j} + c_{1,j+1}] \pm \frac{D_M}{\Delta x} \frac{c_{analyt}}{b} \Delta t$
Rand IV	$c_{m,j}^{new} = c_{m,j} + \lambda [c_{m-1,j} + c_{m,j-1} - 4c_{m,j} + c_0 + c_{m,j+1}]$

Tabelle A.1: Übersicht aller verwendeten Gleichungen für **Modell A** (kartesische Koordinaten, Grabenzelle)

Grund- gleichungen	$c_{bulk} = c_{red} + c_{ox}$ $\frac{\partial c_{ox}}{\partial t} = D \left(\frac{1}{r} \frac{\partial c_{ox}}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_{ox}}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 c_{ox}}{\partial z^2} \right)$ $c'_{ij} = c_{ij} + \lambda \left[\frac{h}{2r_i} (c_{i+1,j} - c_{i-1,j}) + c_{i-1,j} + c_{i,j-1} - 4c_{i,j} + c_{i+1,j} + c_{i,j+1} \right]$ $\lambda = \frac{D\Delta t}{h^2}$
Rand I+II inert	I : $c_{i,1}^{new} = c_{i,1} + \lambda \left[\frac{h}{2r_i} (c_{i+1,1} - c_{i-1,1}) + c_{i-1,1} - 4c_{i,1} + c_{i+1,1} + 2c_{i,2} \right]$ II : $c_{i,k}^{new} = c_{i,k} + \lambda \left[\frac{h}{2r_i} (c_{i+1,k} - c_{i-1,k}) + c_{i-1,k} + 2c_{i,k-1} - 4c_{i,k} + c_{i+1,k} \right]$
Rand I+II	
Elektrode	$K = \frac{1}{c_b A_I} (\sum_{i=1}^m A_i c_{i,2} + \sum_{i=1}^m A_i c_{i,k-1})$ $E_I = E_{II} - U$ $c_I = c_{bulk} \frac{1}{1 + g e^{\frac{-z_e F}{RT} (E_I - E_0)}}$ $c_{II} = c_{bulk} \frac{1}{1 + g e^{\frac{-z_e F}{RT} (E_{II} - E_0)}}$ $I_I = \frac{z_e F D}{h} \sum_{i=x_1}^{x_2} A_i (c_{i,2} - c_{i,1})$ $I_{II} = \frac{z_e F D}{h} \sum_{i=x_1}^{x_2} A_i (c_{i,m} - c_{i,m-1})$ $A_i = \pi r_i \left[(r + \frac{1}{2}h)^2 - (r - \frac{1}{2}h)^2 \right]$
Rand III	$c_{1,j}^{new} = c_{1,j} + \lambda [c_{1,j-1} - 4c_{1,j} + 2c_{2,j} + c_{1,j+1}]$
Rand IV	$c_{m,j}^{new} = c_{m,j} + \lambda \left[\frac{h}{2r_m} (c_0 - c_{m-1,j}) c_{m-1,j} + c_{m,j-1} - 4c_{m,j} + c_0 + c_{m,j+1} \right]$

Tabelle A.2: Übersicht aller verwendeten Gleichungen für **Modell B** (zylindrische Koordinaten, Variabler Elektrodenaufbau)

Anhang B MatLab Quellcodes

Die vollständigen Quelltexte finden sich auf der CD 'Aufbau und Elektronikmanagement für einen redoxcyclischen Sensor - Dissertation, Jean Randhahn' welche der vorliegenden Schrift beiliegt.

\matlab\...

redox_cycl_kart_script.m Numerische Simulation auf Basis kartesischer Koordinaten ausgeführt als eigenständig laufendes Script. Alle einstellbaren Parameter werden über Dialogboxen abgefragt. Ergebnis sind Plots der Konzentration zum Ende der Simulation und gewählter Zeitpunkte, die Elektrodenstrom-Zeit-Kurve und Konzentrationsverlauf zwischen den Elektroden über der Zeit. Je nach Wahl im Dialogsystem werden weiterhin ein avi-Film des Konzentrationsprofils über der Zeit und die Strom-Zeit-Kurve als csv-Datei ausgegeben.

redox_cycl_kart_function.m Numerische Simulation auf Basis kartesischer Koordinaten als Funktion. Eingangsparameter sind alle einstellbaren Parameter des Gesamtsystems (siehe Funktionshilfe, in der Datei inbegriffen). Ergebnis sind der Zeitvektor, der Elektrodenstromvektor über der Zeit, das letzte Konzentrationsprofil, der x-Raumvektor und der z-Raumvektor.

redox_cycl_zyl_script.m Numerische Simulation auf Basis zylindrischer Koordinaten ausgeführt als eigenständig laufendes Script. Alle einstellbaren Parameter werden über Dialogboxen abgefragt. Ergebnis sind Plots der Konzentration zum Ende der Simulation und gewählter Zeitpunkte, die Elektrodenstrom-Zeit-Kurve und Konzentrationsverlauf zwischen den Elektroden über der Zeit. Je nach Wahl im Dialogsystem werden weiterhin ein avi-Film des Konzentrationsprofils über der Zeit und die Strom-Zeit-Kurve als csv-Datei ausgegeben.

redox_cycl_zyl_function.m Numerische Simulation auf Basis zylindrischer Koordinaten als Funktion. Eingangsparameter sind alle einstellbaren Parameter des Gesamtsystems (siehe Funktionshilfe in der Datei inbegriffen). Ergebnis sind der Zeitvektor, der Elektrodenstromvektor über der Zeit, das letzte Konzentrationsprofil, der x-Raumvektor und der z-Raumvektor.

Sowohl Scripte als auch Funktionen enthalten markierte Ansatzpunkte für das Aufzeichnen weiterer Zwischenergebnisse, wie zum Beispiel die Elektrodenpotentiale und das Verhältnis der Mediatorkomponentengesamtkonzentrationen.

Anhang C Fotolithographiemasken

Masken zur Herstellung der Halbleiterstruktur 2

FLE 3

- Elektroden auf Glas (Pyrex)
- Graben geätzt in Silizium
- Elektroden auf Silizium
- Bondfenster zur besseren Bonden in SiO₂-Isolation

FLE 4 - optimierte Version zu FLE 3

- Elektroden auf Glas (Pyrex)
- Graben geätzt in Silizium
- Elektroden auf Silizium

Erläuterung zu Tabelle C.1

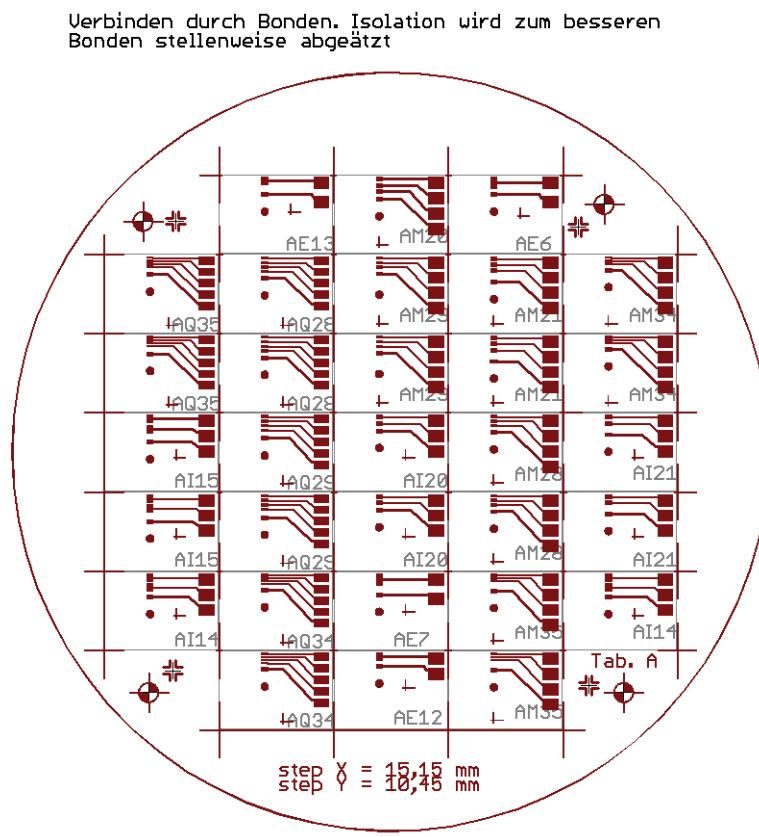
Der Geometriename einer Sensorzelle setzt sich zusammen aus:

- Maskensatz (z.B. A),
- Spalte (z.B. M) und
- Zeile (z.B. 20).

Die Maße der Sensorzelle betragen jeweils:

- # Anzahl der Arbeitselektroden
- a Länge der Arbeitselektroden
- b Abstand der Arbeitselektroden untereinander
- c Abstand zwischen der letzten AE und der Schutzelektrode
- d Gesamtlänge des Sensorkanals

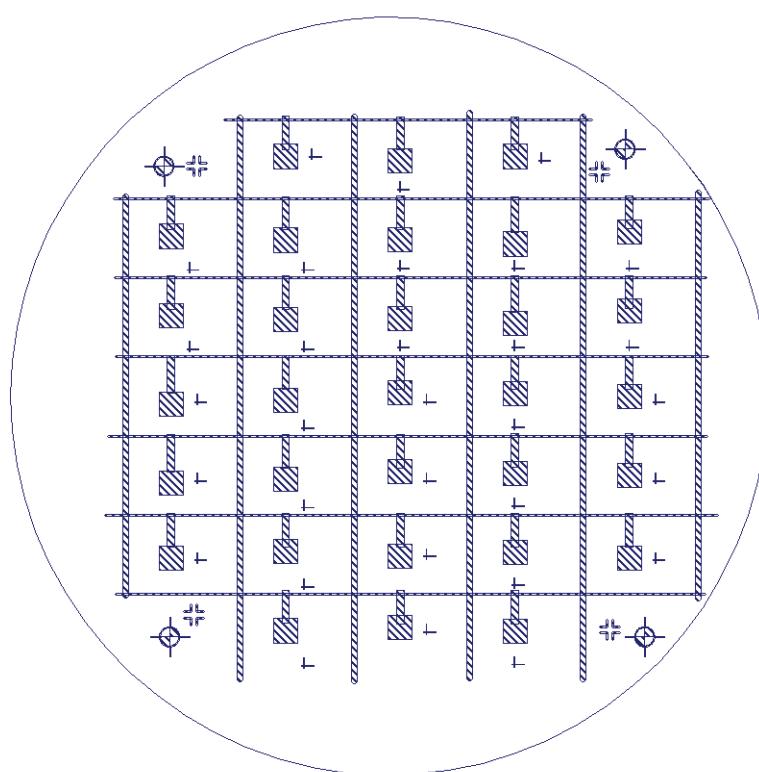
Mit e ist die Anzahl der auf dem Wafer untergebrachten Strukturen mit den entsprechenden Maßen angegeben.



Elektroden auf Glas (invers)

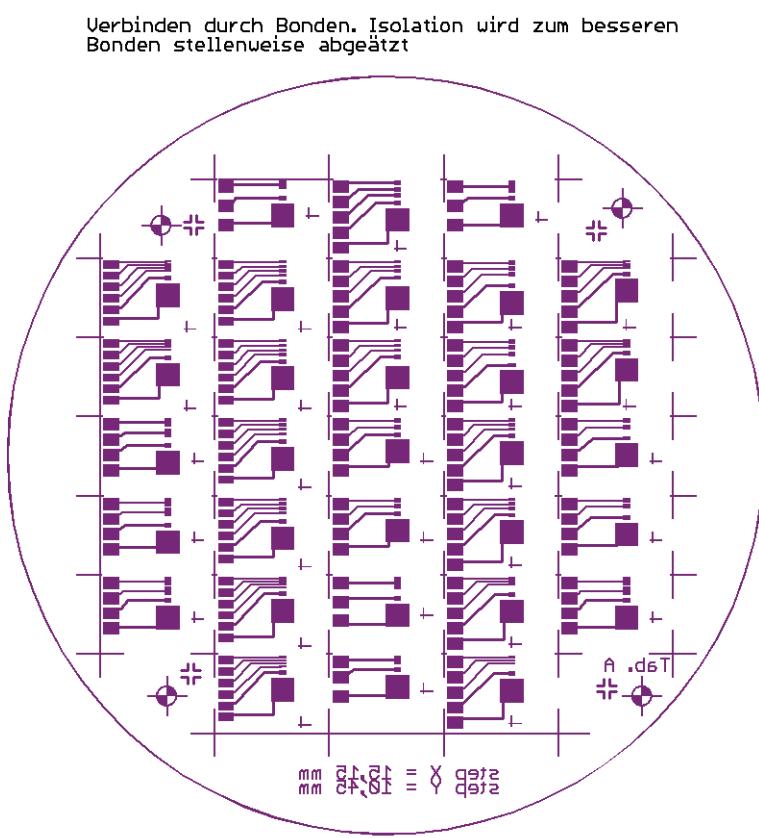
Abbildung C.1: FLE 3 - Elektroden auf Glas (Pyrex).

Verbinden durch Bonden. Isolation wird zum besseren
Bonden stellenweise abgeätzt



Graben in Silizium

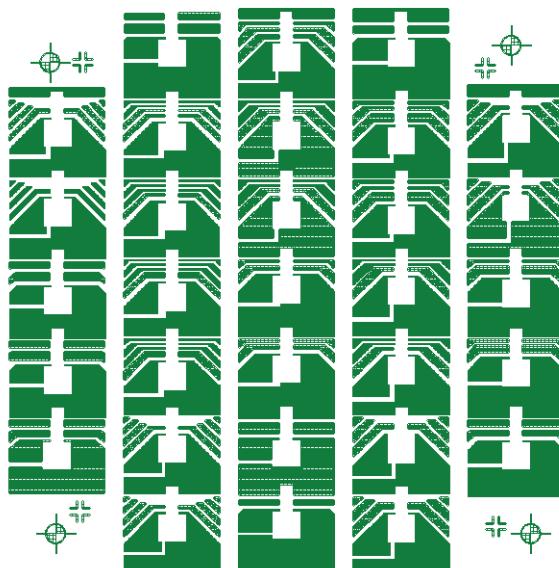
Abbildung C.2: FLE 3 - Graben geätzt in Silizium.



Elektroden auf Silizium (Invers)

Abbildung C.3: FLE 3 - Elektroden auf Silizium.

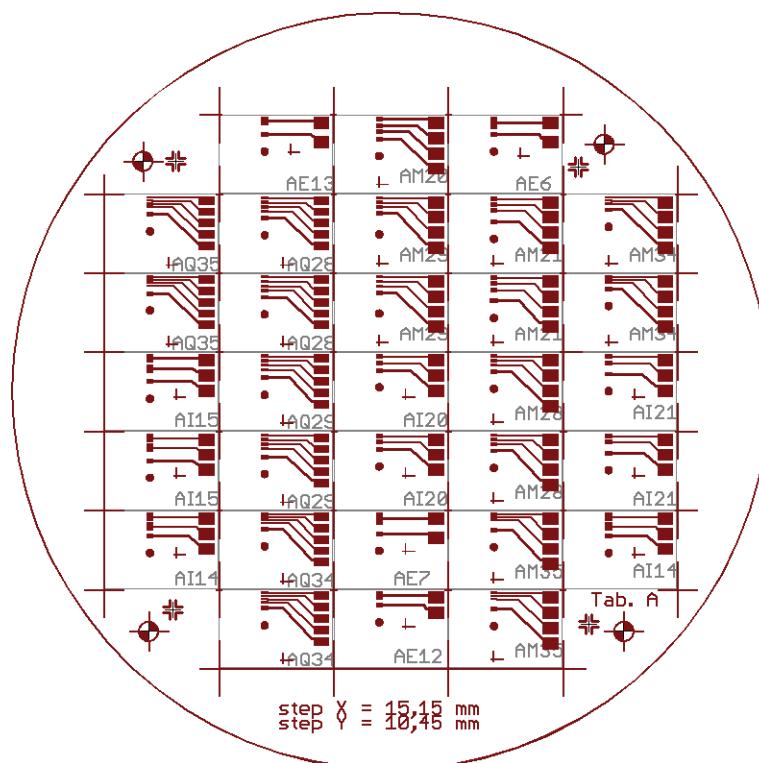
Verbinden durch Bonden. Isolation wird zum besseren
Bonden stellenweise abgeätzt



Sto2 Bondfenster (Quelle)

Abbildung C.4: FLE 3 - Bondfenster zur besseren Bonden in SiO_2 -Isolation.

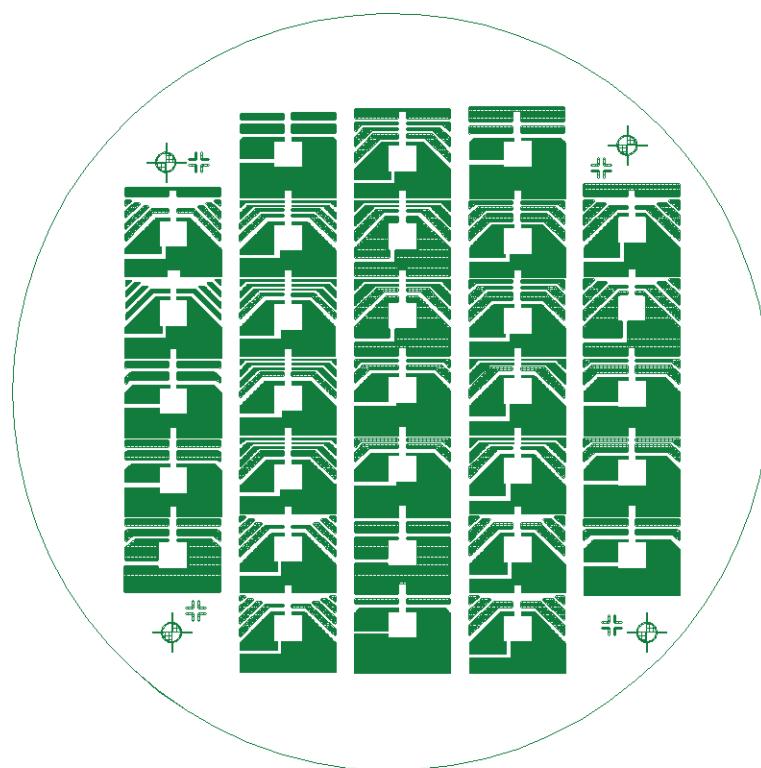
Verbund durch Bonden und anschließendem
Auffüllen der Gräben mit Epoxy



Elektroden auf Glas (invers)

Abbildung C.5: FLE 4 - Elektroden auf Glas (Pyrex).

Verbund durch Bonden und anschließendem
Auffüllen der Gräben mit Epoxy



© KIT 2011

Abbildung C.6: FLE 4 - Graben geätzt in Silizium.

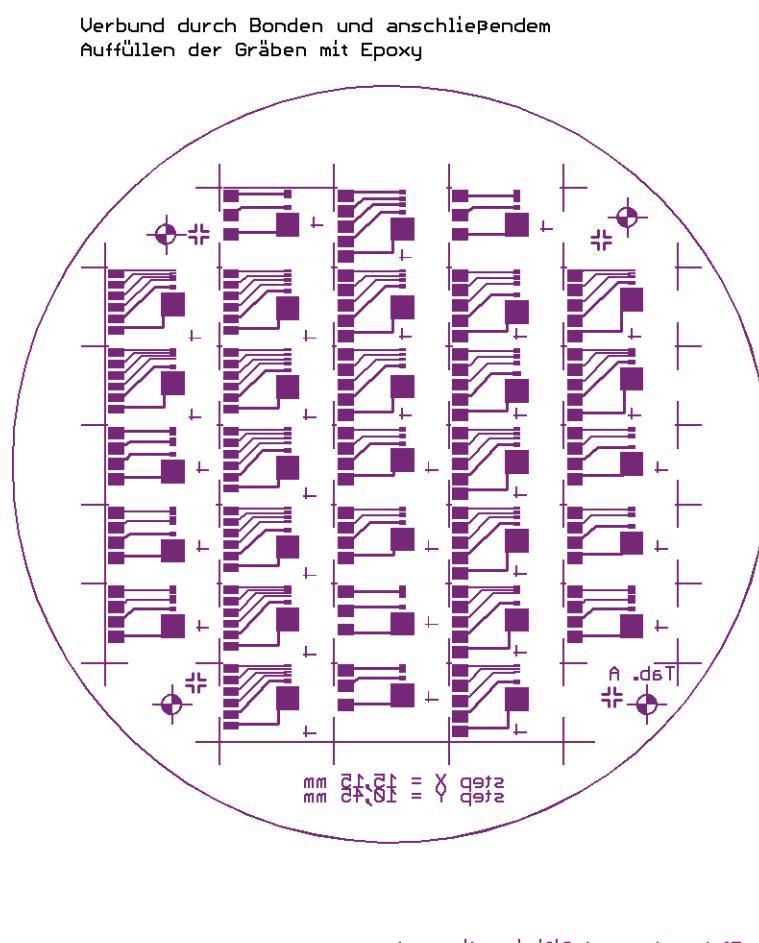


Abbildung C.7: FLE 4 - Elektroden auf Silizium.

	#	E			I			M			Q		
	a	1			2			3			4		
3		0	500	2800	200	500	5000						
4	2000	0	1000	3300	200	1000	5500				b		
5		0	1500	3800	200	1500	6000				c		
6		0	500	2300 2	200	500	4000	200	500	5700			
7	1500	0	1000	2800 2	200	1000	4500	200	1000	6700			
8		0	1500	3300	300	500	4100	200	1500	7200			
9		0	2000	3800	300	1000	4600						
10					500	500	4300						
11					500	1000	4800						
12		0	500	1800 2	200	500	3000	200	500	4200	200	500	5400
13	1000	0	1000	2300 2	200	1000	3500	200	1000	4700	200	1000	5900
14		0	1500	2800	300	500	3100 2	300	500	4400			
15		0	2000	3300	300	1000	3600 2	300	1000	4900			
16					500	500	3300	500	500	4800			
17					500	1000	3800	500	1000	5300			
18		0	200	1000	200	500	2000	200	500	2700	200	500	3400
19	500	0	500	1300	200	1000	2500	200	1000	3200	200	1000	3900
20		0	1000	1800	300	500	2100 2	300	500	2900 2	300	500	4000
21		0	1500	2300	300	1000	2600 2	300	1000	3400 2	300	1000	4500
22					500	1000	2800	500	500	3300			
23					500	1500	3300	500	1000	3800			
24					1000	1000	3300	500	1500	4300			
25					1000	1500	3800						
26		0	200	800	200	500	1600	200	500	2100	200	500	2600
27	300	0	500	1100	200	1000	2100	200	1000	2600	200	700	2800
28		0	1000	1600	300	500	1700	300	500	2300 2	300	500	2900 2
29		0	1500	2100	300	1000	2200	300	1000	2800 2	300	700	3100 2
30					500	500	1900	500	500	2700	500	500	3500
31					500	1000	2400	500	1000	3200	500	700	3700
32					1000	1000	2900	700	500	3100			
33					1000	1500	3400	700	1000	3600			
34		0	200	700	200	500	1400	200	500	1800 2	200	500	2200 2
35	200	0	500	1000	200	700	1600	200	1000	2300 2	200	700	2400 2
36		0	1000	1500	300	500	1500	300	500	2000	300	500	2500
37		0	1500	2000	300	700	1700	300	1000	2500	300	700	2700
38					500	500	1700	500	500	2400	500	500	3100
39					500	700	1900	500	1000	2900	500	700	3300
40					1000	1000	2700	700	500	2800	700	700	3900
41					1000	1500	3200	700	1000	3300	700	1000	4200

Tabelle C.1: Maskensatz A - Übersicht aller Kombinationen der Elektrodenmaße und der 18 auf einem Wafer untergebrachten Kombinationen (rot).

Anhang D Verwendete Verfahren zur Herstellung der Sensoren im Labor

Naßchemisches Ätzen von Siliziumdioxid

Vorsicht!! Die Ätzlösung enthält Flußsäure (HF)!

Vorarbeiten:

- ggf. Erzeugen einer Ätzmaske mit Dickschichtlack (AZ 4562) unter Verwendung von Haftvermittler
- Ansetzen benötigter Lösung

Ätzlösung:

ätzlösung für SiO ₂	Komponenten
1,8% HF	1 ml HF 20%
14% NH ₄ F	4 ml NH ₄ F 40%
	6 ml H ₂ O

Tabelle D.1: Verwendete Lösung für das Ätzen von Siliziumdioxid.

Ätzvorgang

- Knappes Bedecken des Wafers mit der Ätzlösung in PE Schale
- Ätzzeit 5..20 min, optische Prüfung auf vollständige Entfernung genügt (SiO₂-typische Färbung der Oberfläche)
- Intensives Spülen mit Wasser
- Nachspülen mit DI-Wasser oder besser

Naßchemisches Ätzen von Silizium-<100>

Vorarbeiten

- Erzeugen einer Ätzmaske aus Siliziumdioxid, >50 nm Schichtdicke
- Beschichten der Waferrückseite mit Siliziumnitrid als Ätzschutz
- Ansetzen der benötigten Lösungen:

Stammlösung

400 ml Ammoniumhydroxidwasser 20%

ätzzusatz Arsensalz

12 ml As₂O₃ 0,5 M gelöst in AHW 10%

Reinigungslösung

50 ml H₂SO₄ 48%

3 ml H₂O₂ 30%

47 ml H₂O

Tabelle D.2: Verwendete Lösungen für das Ätzen von Silizium.

Arsenkonzentration	$10 \cdot 10^{-3}$ mol/l	$14..30 \cdot 10^{-3}$ mol/l	$34 \cdot 10^{-3}$ mol/l
Ätzrate	80..85 µm/h	90..100 µm/h	82..87 µm/h

Tabelle D.3: Arsensalzkonzentration und Ätzrate [46].

Ätzvorgang

Die Stammlösung kann für 2 bis 3 Wafer ohne wesentliche Ätzratenverluste verwendet werden.

- Erhitzen der Stammlösung auf 70°C im abgeschlossenem Gefäß
- Zugeben des Ätzzusatzes bis zur gewünschten Arsensalzkonzentration in der Stammlösung
- Zugeben des Wafers, der Beginn des Ätzvorganges ist an der beginnenden Gasentwicklung zu erkennen
- nach Ablauf der Ätzdauer den Wafer ca. 2 min in der Reinigungslösung schwenken zum Ablösen des dunklen Arsenfilms
- Ausgiebiges Spülen des Wafers mit Wasser
- Nachspülen mit DI-Wasser oder Reinstwasser
- Trocknen durch Abblasen mit gefilterter Luft oder Reingas

Beschichten mit Fotolack (Maskenerstellung)

Reinigung

Der Reinigungsschritt entfällt für neue unbehandelte Wafer und für Wafer, die direkt aus dem Halbleiterwerk kommen, da sie dort vor Auslieferung gereinigt wurden.

- Reinigen der Glas-Wafer mit Aceton (reinst) und Isopropanol getränktem fussel-freien Tuch
- Wafer unter Licht auf Schmutz kontrollieren, bei Bedarf erneut mit Aceton und Isopropanol reinigen
- Reinigungslösung Tickopur RW77 (10%ige Lösung) auf 80°C erwärmen
- Glaswafer in erwärmte Reinigungslösung geben und 10 min im Ultraschallbad belassen
- Abspülen der Wafer im sprudelnden Wasserbad (DI-Wasser), etwa 5 min
- Trocknen in Trockenschleuder für ca. 5 min

Belackung

- Ofen auf Softbaketemperatur vorheizen
- Drehzahl und Drehdauer für Belackung im Spincoater eingeben
- Schleuderprogramm starten und im
 1. Haftvermittler TI Prime auftragen (0,2 ml)
 2. Lack auftragen (mit Pipette 0,5..1 ml)
 3. Lack verteilen lassen durch Schleudern
- Lack austrocknen lassen je nach Schichtdicke bis zu 1 min/ μm bei dicken Schichten
- Softbake im vorgeheiztem Ofen für lackspezifische Softbakedauer
- Abkühlen und Rehydrierung des Lackes an normaler Luft, Richtwert ist ca. 1..2 min/ μm

Lack	Softbaketemperatur	Softbakedauer
AR-P 5350	90..100°C	25 min
AR-P 3230	75..85°C	30 min
AZ 4562	bis 90°C	25 min

Tabelle D.4: Softbaketemperaturen der verwendeten Lacke.

Lack	Verwendung/ Dicke	Drehzahl [rpm]/ Dauer[s]/ Rampe [s]	Drehzahl [rpm]/ Dauer [s]/ Rampe [s]	Drehzahl [rpm]/ Dauer [s]/ Rampe [s]
AR-P 5350	Lift-Off / 1,2 µm		1000 / 10 / 5	3000 / 40 / 5
AR-P 3230	Klebelack / 5 µm			*6000 / 70
AZ 4562	Lift-Off / 6,2 µm			4000 / 30 / 5
AZ 4562	Lift-Off / 10 µm	4000 / 20 / 5		4000 / 3 / 5
AZ 4562	Ätzstop / >20 µm	2000 / 20 / 5		2000 / 3 / 5

Tabelle D.5: Drehzahl, Schleuderdauer und Rampeneinstellung je Lack und Anwendung. * Schätzwerte. Wurden mit alter Schleuderanlage durchgeführt, welche keinen Drehzahlmesswert besaß.

Belichtung

Die Belichtung wird von oben vorgenommen. Um Reflexionen an der Geräteunterseite und damit Belichtung von Glassubstraten von unten zu verhindern, wird eine schwarze Schutzmatte unter den Wafer gelegt.

- Positionieren der Maske anhand der Passmarken auf Wafer und Maske auf dem Wafer
- Kammer schließen und Abpumpen der Luft aus dieser, um den Wafer zu fixieren
- Belichtung von oben und je nach Schichtdicke und Lack belichten
- nach Belichten den Lack an der Luft entspannen lassen

Lack	Lackdicke	Belichtungszeit	Entspannzeit
AR-P 5350	1,2 µm	1 min	
AR-P 3230	5 µm	1 min	
AZ 4562	6,4 µm	5 min	5 min
AZ 4562	>20 µm	15 min	20 min

Tabelle D.6: Belichtungszeit und Entspannzeit je Lack und Schichtdicke.

Entwicklung

- Entwickler je nach gewünschtem Kontrast/Entwicklungsgeschwindigkeit mit Wasser verdünnen
- Tauchentwicklung für vorgegebene Entwicklungszeit je nach Lack und Lackdicke, zur besseren Entwicklung wird der Wafer im Tauchbad leicht bewegt
- unter DI-Wasser grob abspülen und anschließend im Sprudelbad etwa 5 min spülen

- Trocknen der Wafer mit Druckluft, anstelle von Trockenschleudern, da Schleudern die Maske oft abhebt oder deformiert

Lack	Entwickler	Verdünnung	Entwicklungszeit
AR-P 5350	AR 300-26	1 : 3 mit DI-Wasser	40 s/1,2 µm
AR-P 3230	AR 300-26	1 : 3 mit DI-Wasser	60 s/5 µm
AZ 4562	AK 400K	1 : 4 mit DI-Wasser	30 s/µm

Tabelle D.7: Entwickler, Verdünnung und Entwicklungszeit je Fotolack.

Entfernen der Maske

Remover: AR 300-70 oder Aceton 99%

Den Wafer im Removerbad eine Weile belassen, wobei mit steigender Schichtdicke und Softbackedauer/-temperatur das Lösen des Lackes bis zu 15 min dauern kann. Sollte dies nicht ausreichen, kann mit einem Accetonbad vorbehandelt werden. Das Accetonbad wird jedoch immer Reste auf dem Wafer hinterlassen, so dass immer das abschließende Bad im Remover zu empfehlen ist.

Naßchemisches Ätzen von Glas

Vorsicht!! Die Ätzlösung enthält Flußsäure (HF)!

Vorarbeiten

- ggf. Erzeugen einer Ätzmaske mit Dickschichtlack (AZ 4562) unter Verwendung von Haftvermittler
- Ansetzen benötigter Lösungen

ätzlösung A	
HF	1,7%
NH ₄ F	2,3%
HNO ₃	1,95%
H ₂ SO ₄	1,95%

ätzlösung B	
HF	10%
NH ₄ F	13,6%
HNO ₃	1,95%
H ₂ SO ₄	1,92%

Tabelle D.8: Verwendete Lösungen für das Ätzen von Glas.

ätzvorgang

Die Ätzrate der Lösung B beträgt ca. 820 nm/min bei 5 min Ätzzeit. Längere Ätzzeiten verringern die Ätzrate geringfügig.

- tauchen des Wafers in Ätzlösung in PE-Schale
- kurzzeitiges Einwirken von Ultraschall oder Umrühren (<1 min)
- nach Ablauf der Ätzzeit intensives Spülen mit Wasser
- nachspülen mit DI-Wasser oder besser

Entfernen von Fotolackmasken

Die Entfernung von Fotolacken von Glas und Silizium ist abhängig von Fotolack, Schichtdicke und ggf. vorangehendem Prozessschritt.

Benötigte Lösungen

- Remover AR 300-70
- ggf. Aceton 99%

AR-P 5350 als Lift-Off Lack

- Tauchen des Wafers in Remover für 5 min
- Umrühren bzw. Abpinseln des überschüssigen Materials mit weichem Pinsel
- grobes Abspülen mit Wasser
- im Sprudelbad (DI-Wasser) etwa 5 min nachspülen
- Trocknen in Trockenschleuder für ca. 5min

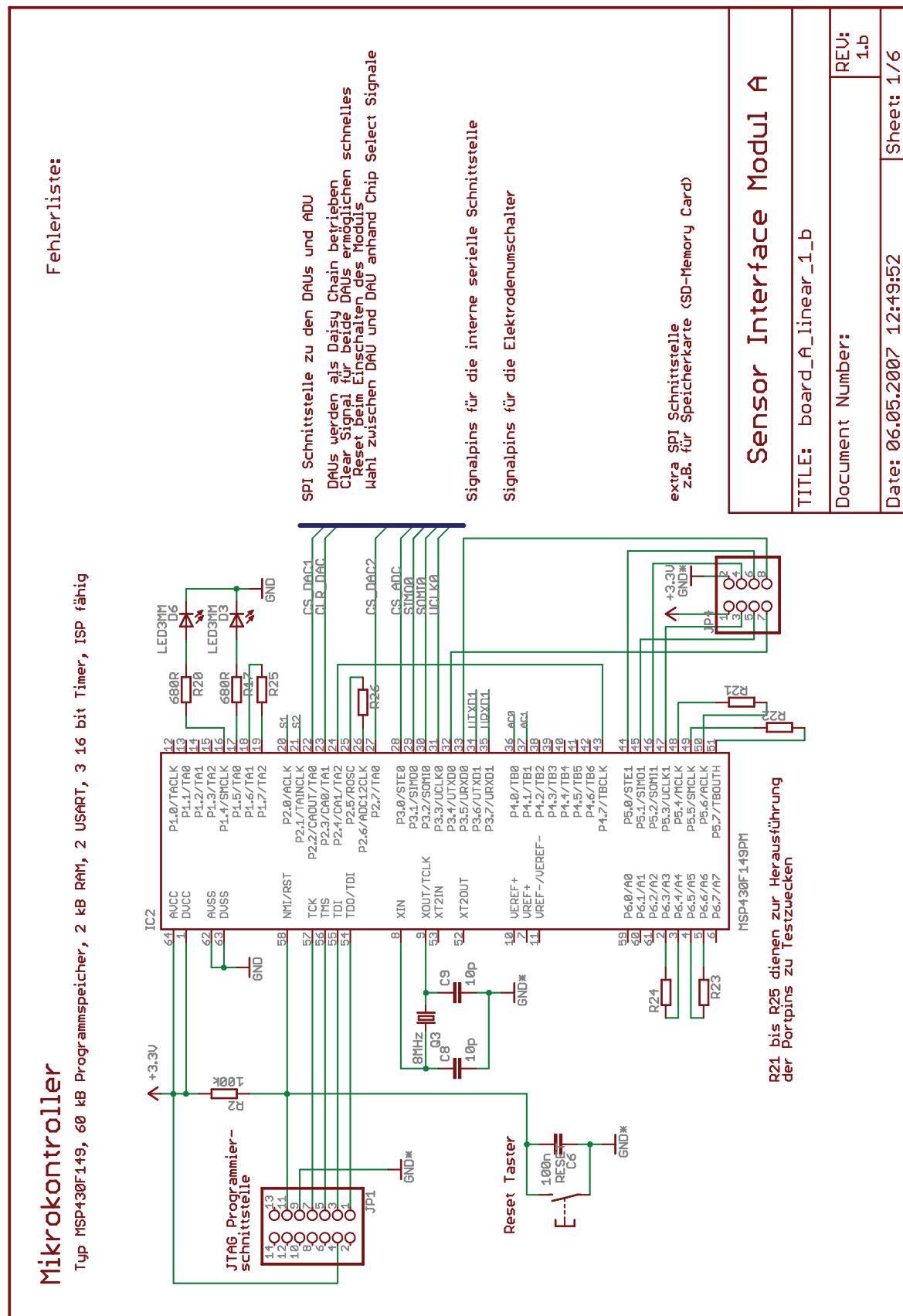
AZ 4562 bis 10 µm Schichtdicke

- Tauchen des Wafers in Remover unter Anwendung von Ultraschall für 10 min
- ggf. Abpinseln von überschüssigen Material mit weichem Pinsel
- grobes Abspülen mit Wasser im Sprudelbad (DI-Wasser) etwa 5 min nachspülen
- Trocknen in Trockenschleuder für ca. 5 min

AZ 4562 >10 µm Schichtdicke

- Tauchen des Wafers in Aceton unter Anwendung von Ultraschall für 10 min
- mit Aceton abspülen und vollständig verdampfen lassen
- Tauchen des Wafers in Remover unter Anwendung von Ultraschall für 2 min
- ggf. Abpinseln von überschüssigen Material mit weichem Pinsel
- grobes Abspülen mit Wasser
- im Sprudelbad (DI-Wasser) etwa 5 min nachspülen
- Trocknen in Trockenschleuder für ca. 5 min

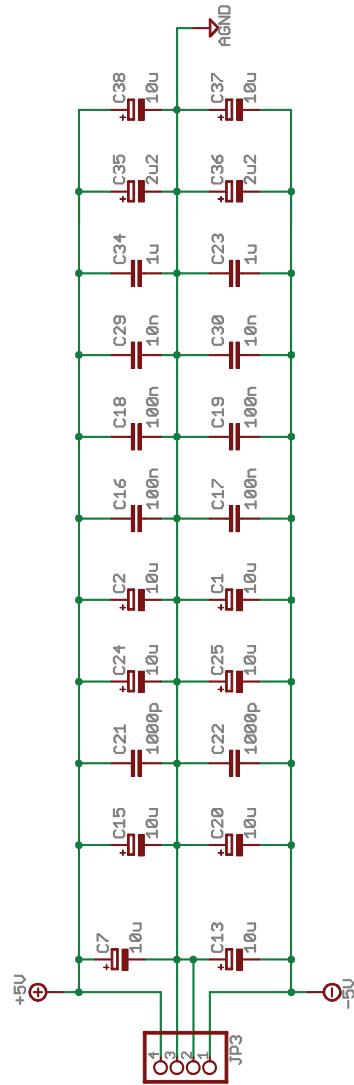
Anhang E Schaltpläne der Sensorelektronik



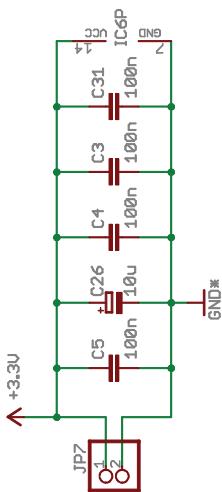
Versorgungsnetz

Massezusammenführung zwischen analoger und digitaler Masse erfolgt im Versorgungsmodul
alle Elkos von Typ Tantal
alle anderen Typ Keramik

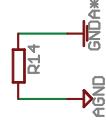
+/- 5V Versorgungsschiene und Abblockkondensatoren



+3.3 V Versorgungsschiene und Abblockkondensatoren



Massezusammenführung zwischen analoger Signal- und Versorgungsmasse



Sensor Interface Modul A

TITLE: board_A_linear_1_b

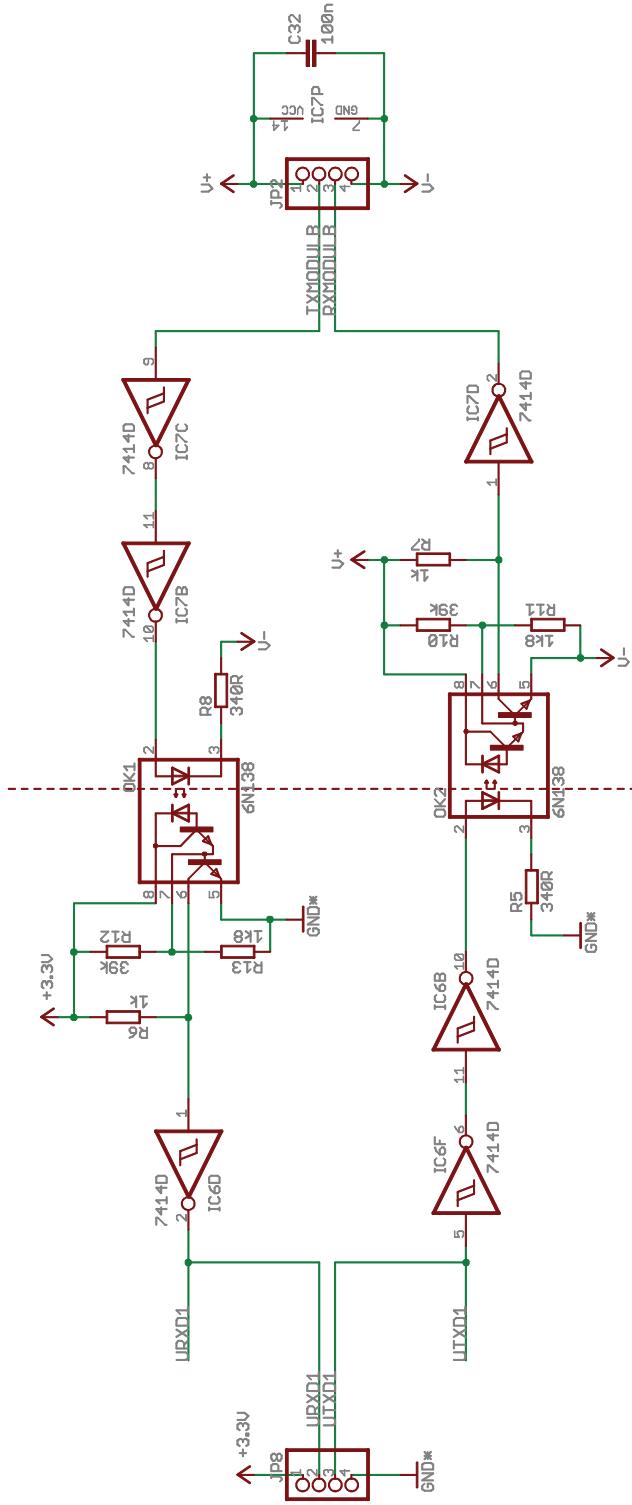
Document Number:

REV: 1.b

Date: 06.05.2007 12:49:52 Sheet: 2/6

Serielle Schnittstelle zwischen Modul A und B

Auf beiden Seiten ist ein Stecker für TUC, TX, RX, GND vorhanden. Modul A ist daneben via Leiterbahn angeschlossen, Modul B wird mittels Kabel verbunden.
Somit kann die Schnittstelle von beiden Seiten mittels PC getestet werden. Mikrocontroller ausgängen dazu auf hochohmig konfigurieren!



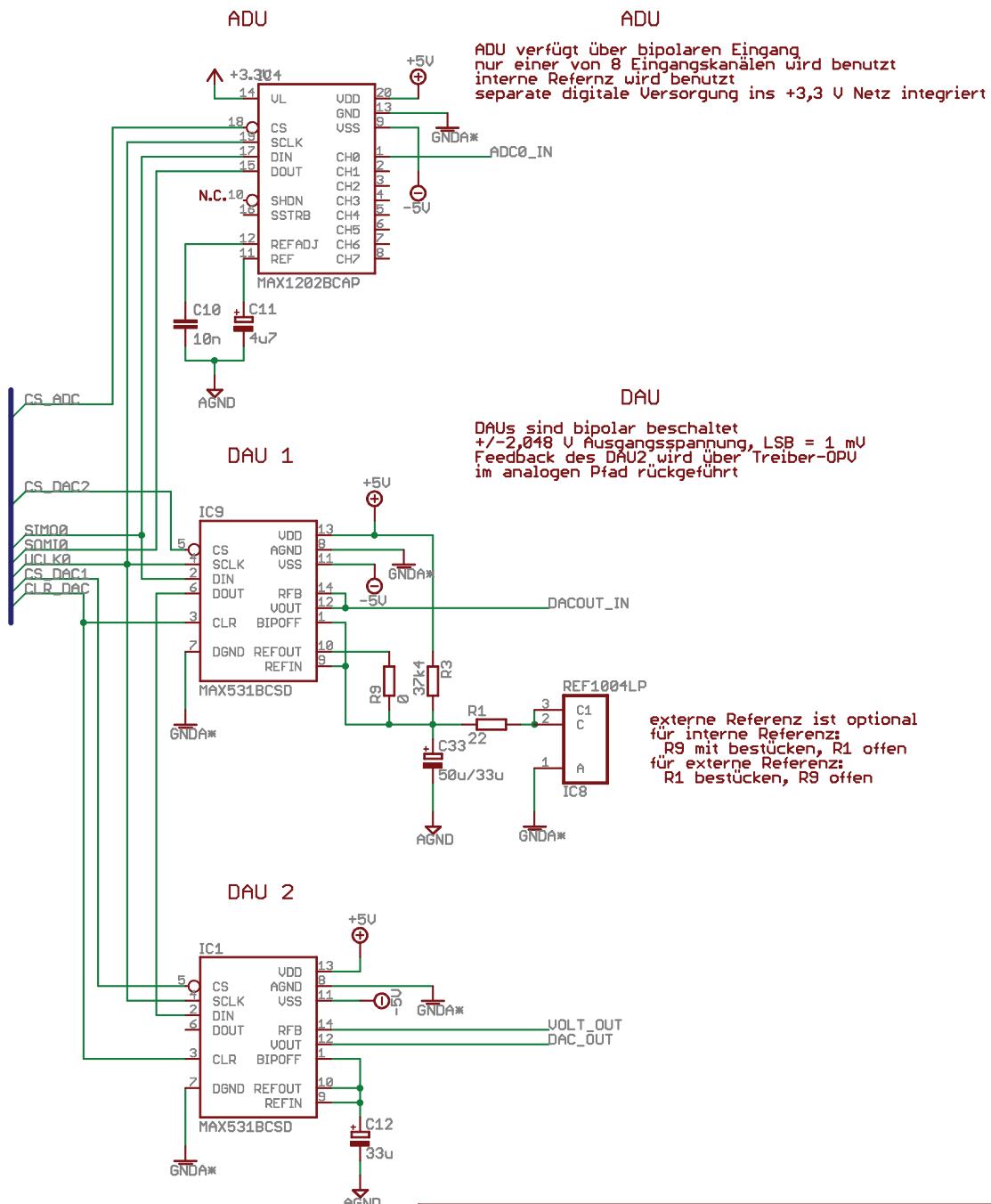
Sensor Interface Modul A

TITLE: board_A_linear_1_b

Document Number: REU: 1.b

Date: 06.05.2007 12:49:52 Sheet: 3/6

ADU und DAUs



Sensor Interface Modul A

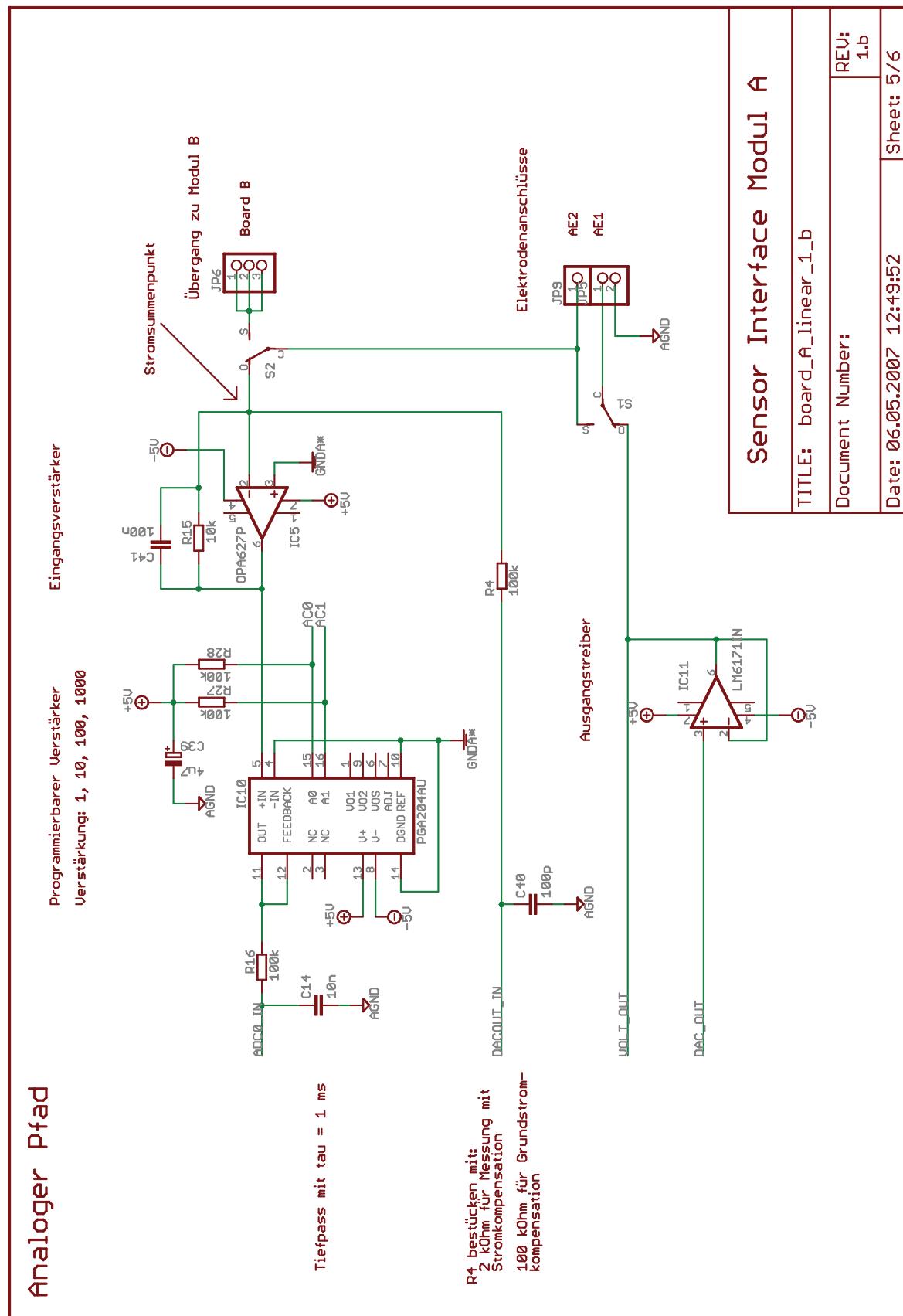
TITLE: board_A_linear_1_b

Document Number:

REV:
1.b

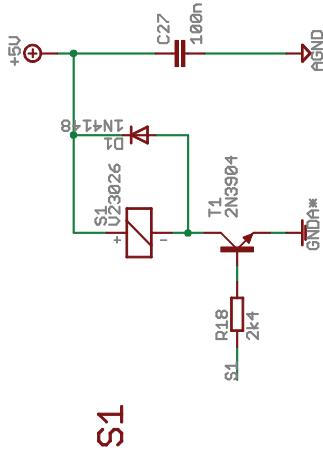
Date: 06.05.2007 12:49:52

Sheet: 4/6

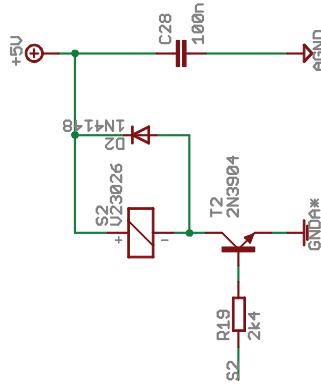


Relaisansteuerung für Elektrodenumschalter

beides Reedrelais
werden an analogen +5 V mittels Transistor betrieben
Eingangssignalbelastung Uhigh = 0,7 U / 2,4kΩm
bei +3,3U; 1 mA



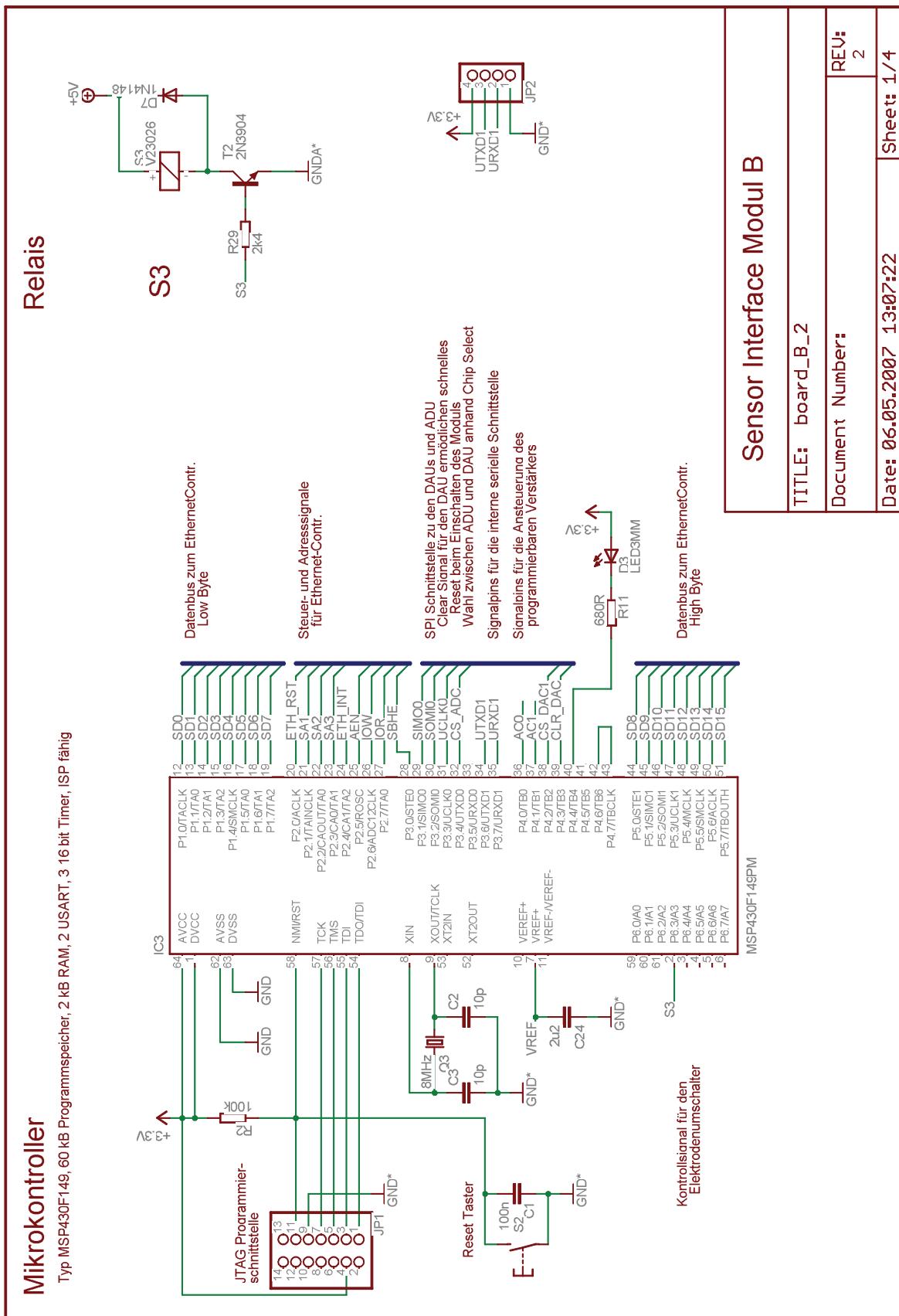
S1



S2

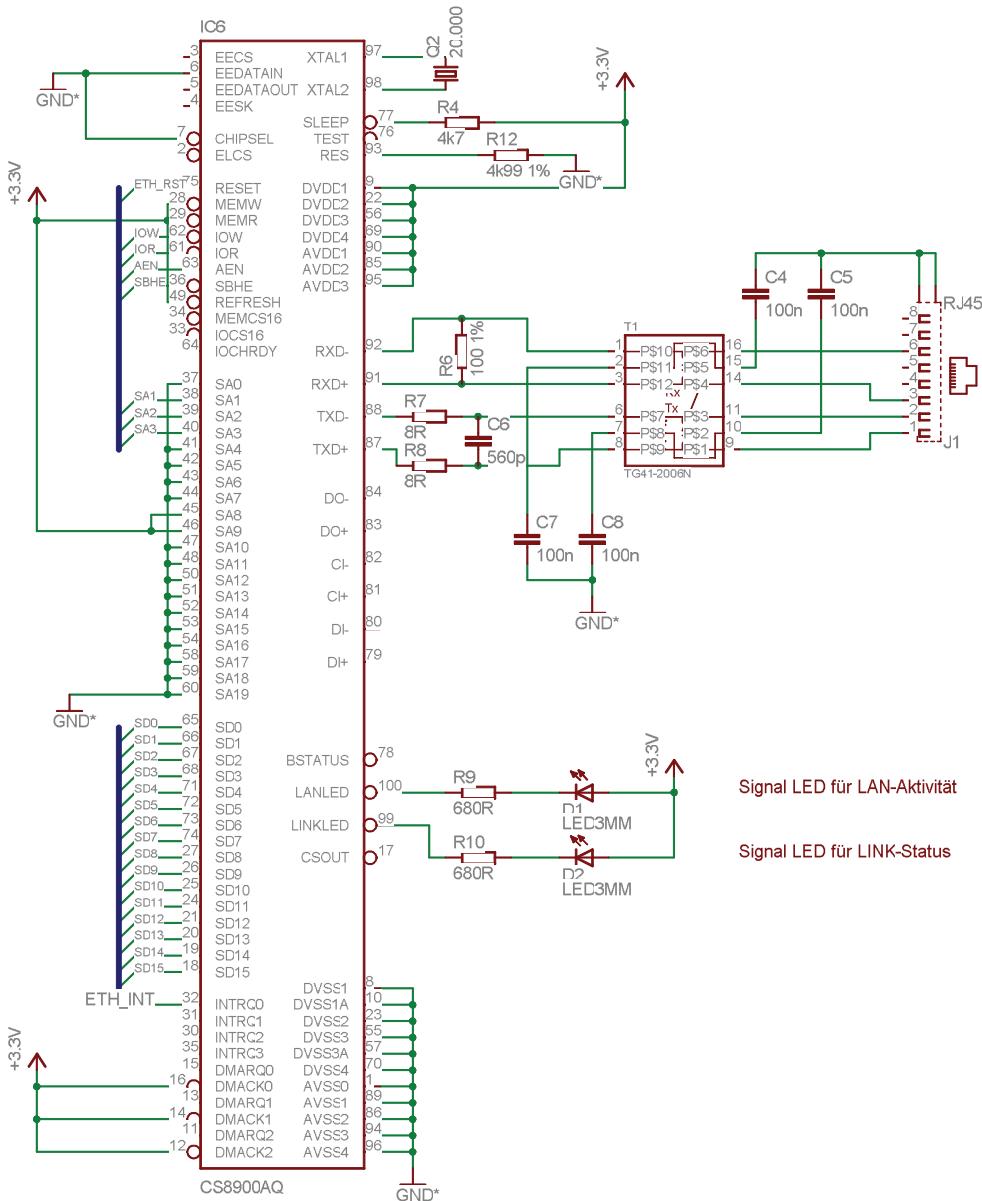
Sensor Interface Modul A

TITLE:	board_A_linear_1_b
Document Number:	REV: 1.b
Date: 06.05.2007 12:49:52	Sheet: 6/6



Sensorschnittstelle - Ethernet

Tvp CS890CA, 10 Mbit/s, 1 kB RAM, in 10-BASE-T beschaltet
 3.3 V geeigneter Isolationsübertrager (T1) notwendig!
 Adresspins bis auf A1, A2, A3 fest verdrahtet für PIO Mode
 Interruptsteuerung möglich durch Anschluss des Interrupts 0
 externes EEPROM als Konfigurationsdatenspeicher nicht vorgesehen, MCU muss das übernehmen
 DMA und Standard Speicherzugriff nicht möglich
 Sleep Modus nicht beschaltet
 jeder Versorgungseingang benötigt separaten 100 nF Abblockkondensator



Sensor Interface Modul B

TITLE: board_B_2

Document Number:

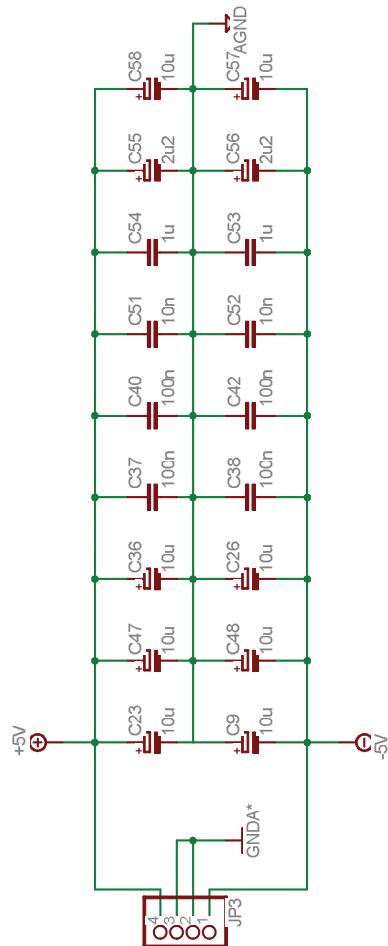
REV:
2

Date: 06.05.2007 13:07:22

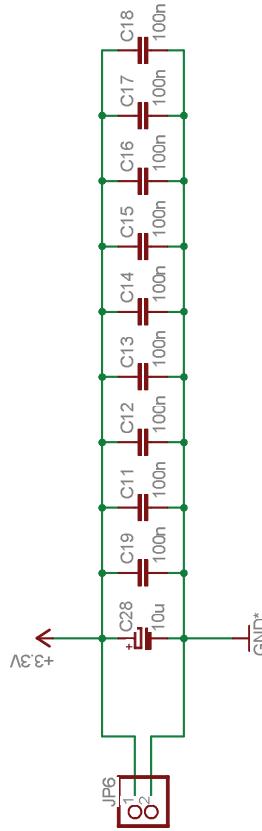
Sheet: 2/4

Versorgungsnetz
 Massezusammenführung zwischen analogen und digitaler Masse erfolgt im Versorgungsmodul
 alle Einkos von VDO Iantai
 alle anderen Typ Keramik

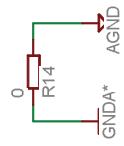
+/- 5V Versorgungsschiene und Abblockkondensatoren



+3.3 V Versorgungsschiene und Abblockkondensatoren



Massezusammenführung zwischen
analoger Signala- und Versorgungsmasse



Sensor Interface Modul B

TITLE: board_B_2

Document Number:

REU:
2

Date: 06.05.2007 13:07:22

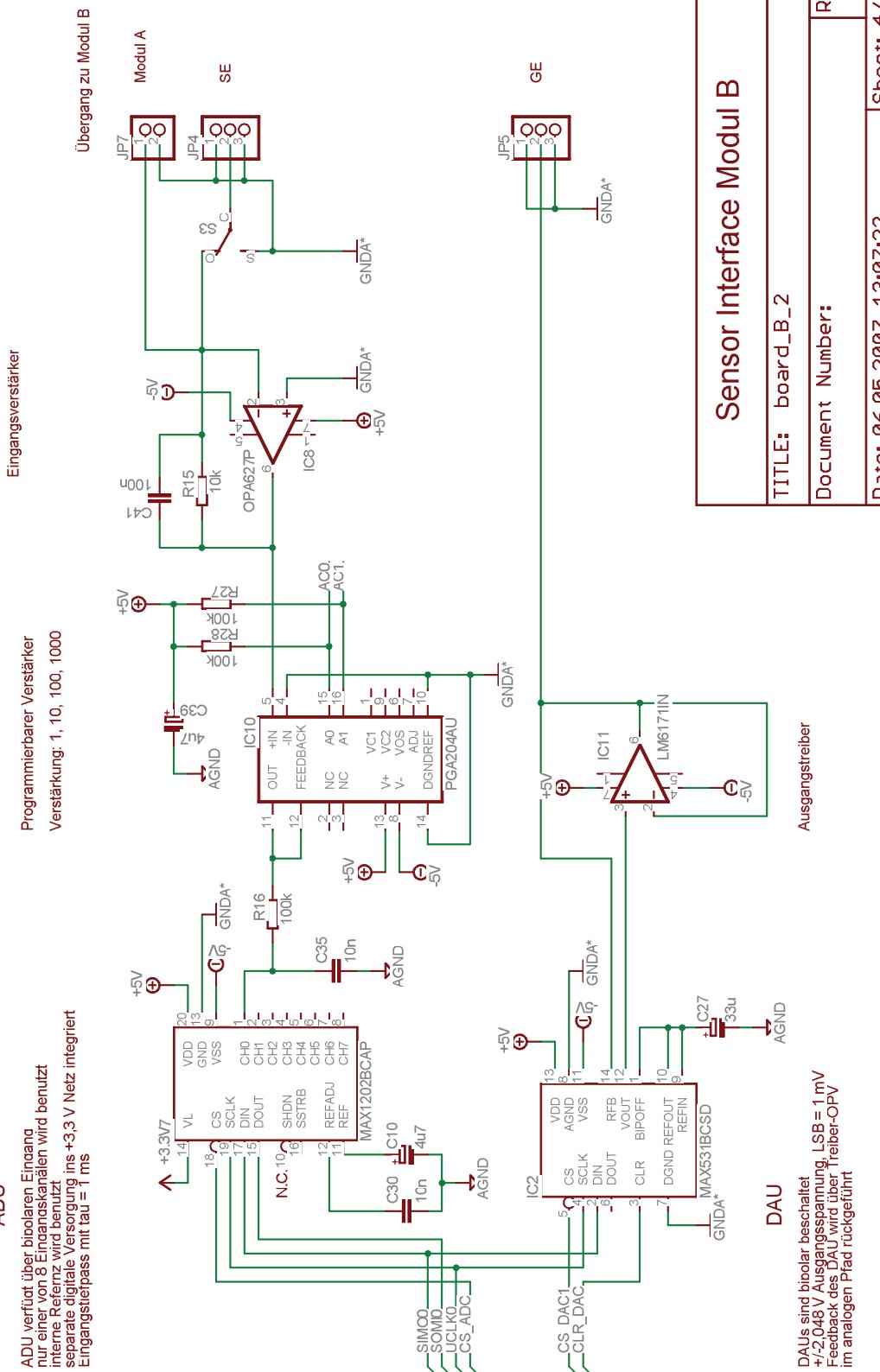
Sheet: 3/4

Analoger Pfad

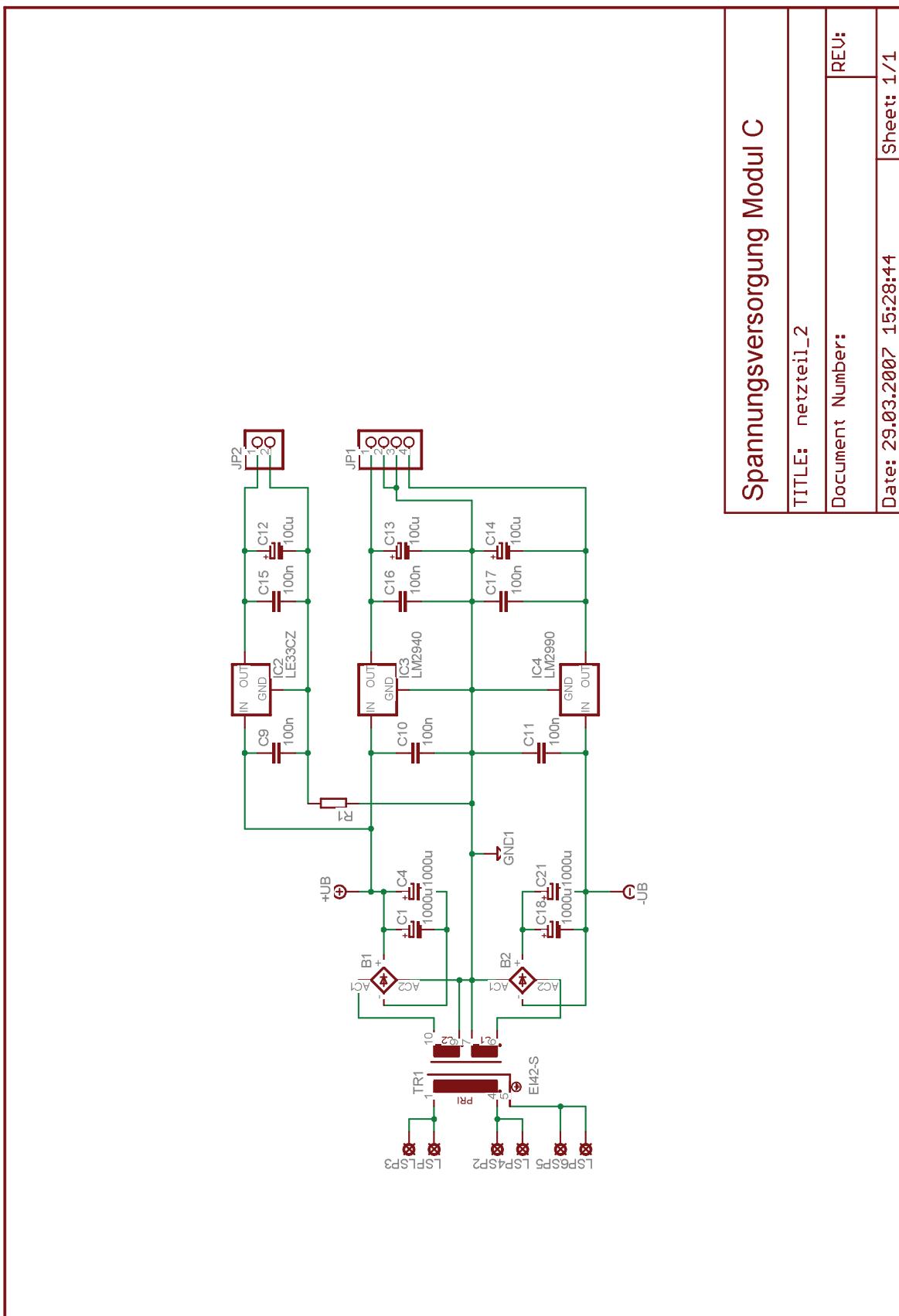
ADU

ADU verfügt über biologeren Eingang
nur einer von 8 Eingangsvariablen wird benutzt
interne Referenz wird benutzt
separate digitale Versorgung ins +3,3 V Netz integriert
Eingangstietpass mit $\tau = 1 \text{ ms}$

Programmierbarer Verstärker
Verstärkung: 1, 10, 100, 1000



TITLE: board_B_2	REV: 2
Document Number:	
Date: 06.05.2007 13:07:22	Sheet: 4/4



Anhang F Abbildungen und Tabellen zur Software

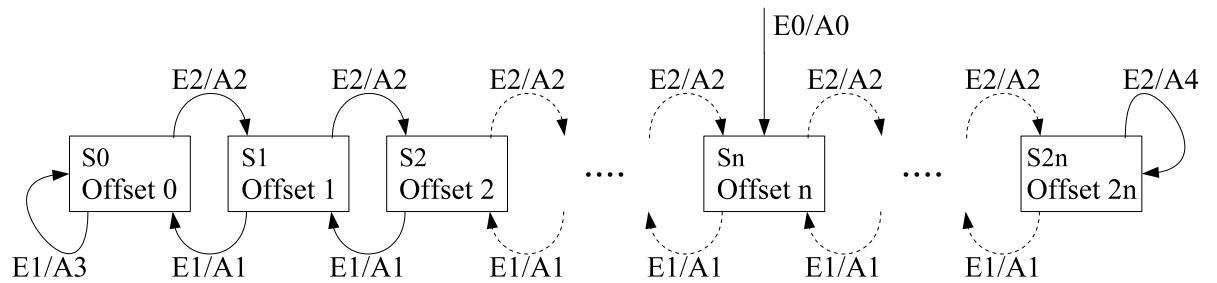


Abbildung F.1: Zustandsautomat A zur Beschreibung der Offsetsteuerung im Modus I redoxcyclisches Messen. $2n$ ist die Anzahl der verwendeten Stromschritte.

#	Beschreibung
E0	Start
E1	unteres Messbereichslimit erreicht
E2	oberes Messbereichslimit erreicht
A0	Initialisierung von ADU und DAU
A1	Verringern des Offsets um einen Schritt
A2	Vergrößern des Offsets um einen Schritt
A3	Meldung Erreichen des unteren Messlimits abschicken
A4	Meldung Erreichen des oberen Messlimits abschicken

Tabelle F.1: Ereignis- und Aktionstabelle zum Zustandsautomat A - redoxcyclisches Messen

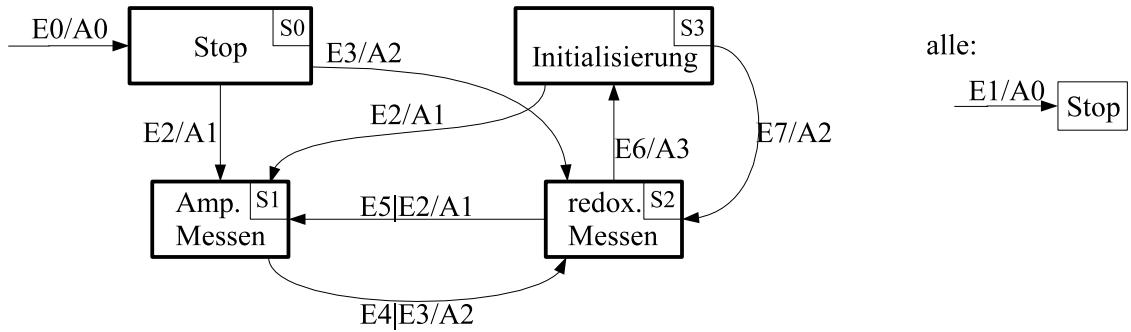


Abbildung F.2: Zustandsautomat zur Wahl der verschiedenen Betriebsmodi.

#	Beschreibung
E0	Start
E1	Reset
E2	manueller Start amperometrischer Modus
E3	manueller Start redoxcyclischer Modus
E4	zu kleines Signal
E5	Signal zu größer als FSR
E6	Limit für Offsetkompensation erreicht
E7	Initialisierung fertig
A0	Software Initialisierung
A1	Modus II amp. Messen aktivieren
A2	Modus Ia redox. Messen aktivieren
A3	Modus Ib Initialisierung aktivieren

Tabelle F.2: Ereignis- und Aktionstabelle zum Zustandsautomat Betriebsmodiwahl

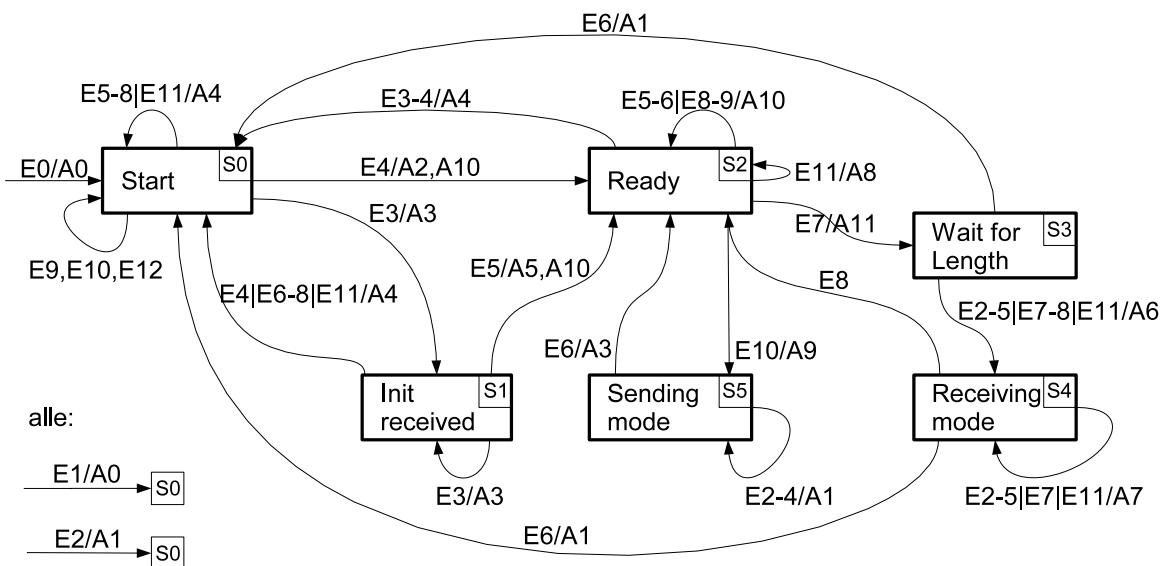


Abbildung F.3: Zustandsautomat der internen seriellen Kommunikation zwischen Modul A und B.

#	Beschreibung
E0	Start
E1	Reset
E2	Kommando RST empfangen (Reset)
E3	Kommando INIT empfangen
E4	Kommando ACKINIT empfangen
E5	Kommando ACK empfangen
E6	USART time out
E7	Daten empfangen
E8	Empfang fertig
E9	Senden fertig
E10	Daten zum Senden bereit
E11	Kommando empfangen
A0	USART Initialisierung
A1	Sende INIT Kommando
A2	Sende ACK Kommando
A3	Sende ACKINIT Kommando
A4	Sende RST Kommando
A5	Stoppe Time out
A6	Empfange Paketlänge
A7	Empfange Datenbyte
A8	Empfange Kommando
A9	Sende Daten
A10	Leere Empfangspuffer
A11	Empfange Start des Datenpaketes

Tabelle F.3: Ereignis- und Aktionstabelle zum Zustandsautomat interne Kommunikation.



Abbildung F.4: Startseite des Sensorinterfaces.

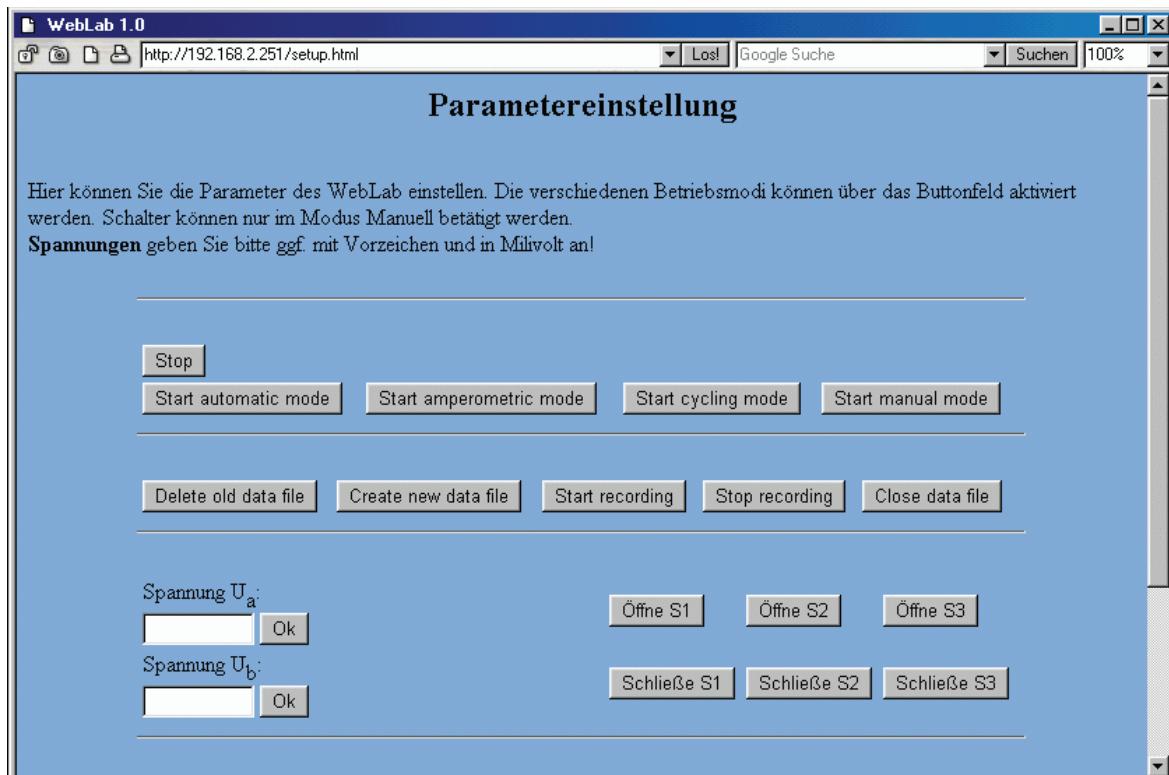
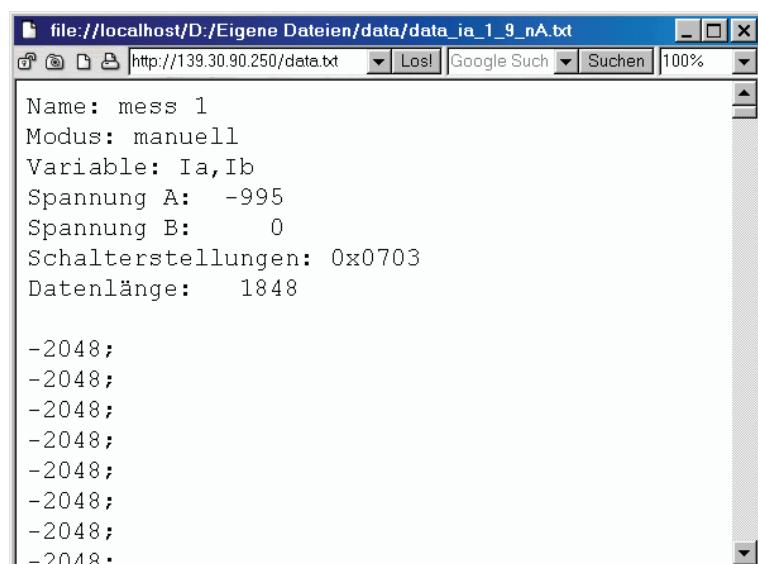


Abbildung F.5: Setupseite des Sensorinterfaces.



The screenshot shows a web browser window with the address bar containing "file:///localhost/D:/Eigene Dateien/data/data_ia_1_9_nA.txt". The main content area displays the following text:

```
Name: mess 1
Modus: manuell
Variable: Ia,Ib
Spannung A: -995
Spannung B: 0
Schalterstellungen: 0x0703
Datenlänge: 1848

-2048;
-2048;
-2048;
-2048;
-2048;
-2048;
-2048;
-2048;
```

Abbildung F.6: Messdatendatei des Sensorinterfaces.

Selbstständigkeitserklärung

Diese Arbeit wurde von mir in der Zeit vom Oktober 2001 bis Juni 2007 im Institut Gerätesysteme und Schaltungstechnik der Fakultät Informationstechnik und Elektrotechnik der Universität Rostock unter Anleitung von Prof. Dr. H. Beikirch angefertigt.

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich meine Dissertation

„Der redoxcyclische Sensor:
Struktur, Herstellungstechnologie,
mathematisches Modell
und
schaltungstechnisches Konzept“

selbstständig und ohne fremde Hilfe angefertigt habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und dass ich alle von anderen Autoren wörtlich übernommenen Stellen wie auch die an die Gedankengänge anderer Autoren eng anlehnenden Ausführungen meiner Arbeit besonders gekennzeichnet und die Quellen zitiert habe.

Berschis, den 04. August 2007

Jean Randhahn

Tabellarischer Lebenslauf

Angaben zur Person

Name	Jean Randhahn
Adresse	Grofstrase 7, CH-8892 Berschis
geboren	23.05.1977 in Stralsund
Staatsangehörigkeit	deutsch

Berufsweg

OC Oerlikon Solar	seit 07/2007 System Engineer Metrology for Thin Film Solar
-------------------	--

DESY Hamburg	06/2005 bis 06/2007 technischer Angestellter Maschinen HF-Gruppe
--------------	--

Häme Polytechnik Riihimäki	08/1999 bis 04/2000 Praktikum <i>Entwurf und Konstruktion einer elektrohydraulischen aktiven Federung für Fahrzeuge</i>
----------------------------	---

Bildungsweg

Universität Rostock	seit 10/2001 Doktorand Institut für Gerätesystem und Schaltungstechnik Institut für Chemie, Abteilung Analytik und Umweltchemie <i>Der redoxcyclische Sensor: Struktur, Herstellungs-technologie, mathematisches Modell und schaltungs-technisches Konzept</i>
---------------------	---

Fachhochschule Stralsund	09/1997 bis 09/2001 Elektrotechnik (Automatisierungstechnik) <i>CANeye - Entwurf und Implementierung eines aufwandsminimierten embedded Web Servers in einem CAN Knoten</i>
--------------------------	---

Herder Gymnasium Stralsund	09/1994 bis 07/1996 Abitur
----------------------------	-------------------------------

Klamath Union High School	09/1993 bis 07/1994 High School Diploma
---------------------------	--

Abstrakt

Die vorliegende Arbeit beschreibt mögliche elektrochemische Sensorstrukturen, in denen die redoxcyclische Messmethode nach Jeroschewski et al. realisiert wird und deren Herstellungstechnologien. Weiterhin zeigt sie einen Weg, um diese Messmethode mathematisch zu fassen, numerisch zu modellieren und damit theoretischen Betrachtungen zugänglich zu machen. Der dritte Aspekt dieser Arbeit umfasst den Signalfluss im redoxcyclischen Sensor und ein Konzept zur Erfassung und Bewertung der elektrischen Signale zur Gewinnung der Analytkonzentration als Messgröße.

Mit einem Prototypen der Messelektronik und verschiedenen Sensorzellen konnte das Sensorkonzept erfolgreich belegt werden. Erste Messungen zeigten die erwarteten Signalverläufe. Damit ist erstmals ein vollständiger redoxcyclischer Sensor geschaffen worden. Dies beinhaltet die Sensorzelle und deren Herstellung, die Messelektronik mit den als notwendig erkannten Erfassungs- und Bewertungsalgorithmen und eine mathematische Grundlage zur weiteren theoretischen Durchdringung der neuartigen Messmethode von Jeroschewski et al..

The presented work describes possible electrochemical sensor assemblies, which are suitable to perform as redoxcyclic sensors as described by Jeroschewski et al. Also the procedures to manufacture these kind of sensors is given. Additionally the redoxcyclic method is mathmatically abstracted to form a model to enable further theoretical research of the redoxcyclic method. The third aspect of this work includes the signal flow in a redoxcyclic sensor and a concept to register and process electrical signals from the sensor to obtain the sought for analyt concentration value.

With a control electronics prototype and various sensor designs the concept could be proved correct. First measurements show the expected integral signal behaviour. This states the first redoxcyclic sensor made. It includes the transducing element, its manufacturing steps, the sensor control electronics and programmed algorithms for operating the sensor. Further a mathematical model as basis for fundamental research an the redoxcyclic method by Jeroschewksi et al. is shown.