

Tanja Teutsch

Modellbasierte Konzentrations- schätzung aus optischen Messsignalen an funktionalisierten plasmonischen Sensoren

Band 41

**Berichte aus dem
Institut für Systemdynamik
Universität Stuttgart**



Modellbasierte Konzentrationsschätzung aus optischen Messsignalen an funktionalisierten plasmonischen Sensoren

Von der Fakultät
Konstruktions-, Produktions- und Fahrzeugtechnik
der
Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde einer
Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Tanja Teutsch
geboren in Bietigheim-Bissingen

Hauptberichterin: Prof. Dr.-Ing. Cristina Tarín
Mitberichter: Prof. Dr. Harald Giessen

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 2018
Institut für Systemdynamik der Universität Stuttgart

2018

Berichte aus dem
Institut für Systemdynamik
Universität Stuttgart

Band 41

Tanja Teutsch

**Modellbasierte Konzentrationsschätzung aus
optischen Messsignalen an funktionalisierten
plasmonischen Sensoren**

D 93 (Diss. Universität Stuttgart)

Shaker Verlag
Aachen 2018

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2018

Copyright Shaker Verlag 2018

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-6209-0
ISSN 1863-9046

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen
Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Systemdynamik der Universität Stuttgart. Die Vorarbeiten dieser Arbeit wurden durch das Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst Baden-Württemberg im Rahmen des Projekts „Nichtinvasive Messung und Analyse des Glukosespiegels von Diabetespatienten mittels Metamaterialien“ und durch die Baden-Württemberg Stiftung im Rahmen des Projekts „Intelligente faser-optische Gassensorik für die chemische Verfahrenstechnik“ gefördert.

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr.-Ing. Cristina Tarín für die fachliche Betreuung der Arbeit, die konstruktiven Gespräche sowie das Vertrauen und die Unterstützung, ohne die das Entstehen und Gelingen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Außerdem danke ich Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Oliver Sawodny, dem Leiter des Instituts für Systemdynamik, für die Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima, sowie Prof.(i.R.) Dr.-Ing. Dr. h.c. Michael Zeitz für das große Engagement und den fachlichen Wissenstransfer. Herzlichen Dank auch an die langjährigen Mitarbeiter des Instituts im Sekretariat und in der Werkstatt, sowie an Herrn Dr.-Ing. Eckard Arnold für die große Hilfsbereitschaft und all die Dinge, die im Alltag möglich gemacht wurden.

Außerdem danke ich meinen Projektpartnern am 4. Physikalischen Instituts der Universität Stuttgart Martin Mesch, Florian Sterl, Nikolai Strohfeldt, Ediz Herkert, Domenico Paone und besonders Prof. Dr. Harald Giessen, dem Leiter dieses Instituts, für die gute Zusammenarbeit, das Durchführen der Messungen, die Diskussionen und Anregungen sowie die gemeinsamen Publikationen. Herrn Prof. Dr. Harald Giessen danke ich außerdem herzlich für die Übernahme des Mitberichts.

Den Kollegen am Institut, welche über die Jahre auch zu guten Freunden geworden sind, möchte ich für die vielen gemeinsamen Stunden, auch außerhalb des Instituts und während Konferenzreisen, den fachlichen Austausch, die mentale Unterstützung, die zahlreichen angeregten Unterhaltungen, die freundliche, respekt- und vertrauensvolle Atmosphäre und die große Hilfsbereitschaft danken. Die Zusammenarbeit mit den Studenten, deren Abschlussarbeiten ich betreut habe, hat mir immer besonders viel Freude bereitet und ich bedanke mich für die Erkenntnisse, die teilweise in diese Arbeit mit eingeflossen sind. Besonders danke ich meinen ehemaligen Kollegen Simon Alt und Mario Klünder für das Lesen der Arbeit und die wertvollen Anregungen und Kommentare.

Abschließend gilt mein Dank meiner Familie und meinen engen Freunden für ihre bedingungslose Unterstützung und ihren Glauben an meinen Erfolg. Ohne euch hätte ich es nicht soweit geschafft. Ihr gabt mir das nötige Selbstvertrauen, den Mut und die Kraft, auch in schweren Zeiten nach vorn zu schauen und weiterzugehen. Abdullah, ich danke dir für deine Geduld, deine große Unterstützung und deine Zuversicht, insbesondere in den letzten Monaten, und dass du mich immer wieder daran erinnerst, einen Schritt nach dem anderen anzugehen.

Stuttgart, im Juli 2018

Tanja Teutsch

Kurzfassung

Mit Hilfe der Plasmonik, welche sich mit der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und den Leitungselektronen an einer Grenzfläche zwischen Metall und Dielektrikum auf Nanometerebene beschäftigt, können hochsensitive optische Detektionsverfahren für die chemische und biologische Sensorik entwickelt werden. Sensorstrukturen, welche eine kleinere Dimension haben als die Wellenlänge der einfallenden elektromagnetischen Welle, weisen eine sogenannte lokalisierte Oberflächenplasmonen-Resonanz (Engl.: localized surface plasmon resonance, LSPR) auf. In Abhängigkeit der Konzentration eines zu detektierenden Stoffes ändern sich die optischen Eigenschaften des Sensors, was in einer Verschiebung der LSPR detektiert werden kann. Mittels der Materialwissenschaft optimierte Sensoren können jedoch auch weiterhin unvorteilhafte Eigenschaften wie Nichtlinearität, Hysterese oder ein langsames Ansprechverhalten durch eine diffusionslimitierte Dynamik aufweisen.

In dieser Arbeit wird ein Konzept präsentiert, welches mittels modellbasierter Schätzmethoden aus der Systemtheorie und Signalverarbeitung die Auswertung von diffusionslimitierten LSPR-Sensoren verbessert. Dazu wird ein mathematisches Modell hergeleitet, welches das Übertragungsverhalten zwischen der zu detektierenden Konzentration und der optischen Sensorantwort dynamisch beschreibt. Das entwickelte Modell setzt sich aus einem statischen und nichtlinearen Eingangskennfeld, einem Diffusionsprozess, welcher mathematisch durch eine nichtlineare partielle Differentialgleichung beschrieben wird, und einem statischen und linearen Ausgangskennfeld zusammen. Es wird ein Schätzverfahren entworfen, welches unter Verwendung des entwickelten Sensormodells aus den optischen Messsignalen am Sensor die zu detektierende Konzentration schätzt. Das entwickelte Schätzverfahren invertiert die statischen Eingangs- und Ausgangskennfelder und führt mittels einer Square-Root Implementierung des Unscented-Kalman-Filters eine Zustandsschätzung an der ortsdiskretisierten und zustandserweiterten Beschreibung des Diffusionsprozesses durch.

Das entwickelte Konzept wird auf zwei plasmonische Sensoren angewandt und anhand der erzielten Ergebnisse bewertet. Bei den eingesetzten Sensoren handelt es sich um einen auf Palladium basierenden Wasserstoffsensor mit der Struktur eines perfekten Absorbers zur Bestimmung der Wasserstoffkonzentration in Gasgemischen und um einen nichtinvasiven Glucosesensor mit einem Glucose-sensitiven Hydrogel zur Bestimmung der Glucosekonzentration in Flüssigkeiten. Anhand von experimentellen Messdaten werden die Modellparameter identifiziert und die resultierenden Modelle validiert. Das entwickelte Schätzverfahren basiert auf den identifizierten Modellen,

und es wird systematisch untersucht, welche Werte der Parameter des Schätzverfahrens zu guten Ergebnissen führen. Die Ergebnisse zeigen, dass für eine zutreffende Modellbeschreibung, besonders in Bereichen eines langsamen Ansprechverhaltens, die Auswertung der plasmonischen Sensoren wesentlich verbessert werden kann.

Abstract

With the aid of plasmonics, which deals with the interaction between electromagnetic radiation and conduction electrons at an interface between metal and dielectric on a nanometer scale, highly sensitive optical detection methods can be developed for chemical and biological sensing. Sensor structures, which are smaller than the wavelength of the incident electromagnetic wave, exhibit a localized surface plasmon resonance (LSPR). The sensor's optical properties change subject to the substance concentration that should be detected. This leads to a shift of the LSPR. Sensors which are optimized by material science might still exhibit unfavorable properties like nonlinearity, hysteresis or slow response times caused by diffusion-limited dynamics.

A concept to improve the evaluation of diffusion-limited LSPR sensors by applying model-based estimation methods from system theory and signal processing is presented within this work. A mathematical model, which dynamically describes the transient behavior between the desired concentration and the optical sensor response, is derived. The derived model contains a static and potentially nonlinear input map, a diffusion process, which is mathematically described by a nonlinear partial differential equation, and a static and linear output map. An estimation procedure is developed, which estimates the desired concentration from the optical measurement signals of the sensor by using the developed sensor model. The estimation procedure inverts the static input and output maps and performs a state estimation of the spatially discretised and augmented state description of the diffusion process via a square-root implementation of the Unscented Kalman Filter.

The developed concept is applied to two plasmonic sensors and evaluated by the obtained results. The used sensors are a palladium-based perfect absorber hydrogen sensor for the detection of hydrogen in gas mixtures and a noninvasive glucose sensor with a glucose-sensitive hydrogel for the detection of glucose in fluids. The model parameters are identified with experimental measurement data and the resulting models are validated. The developed estimation procedure is based on those models and it is systematically investigated which values of estimation procedure parameters will lead to good results. The results show that the presented concept improves the evaluation of the plasmonic sensors significantly when the models describe the sensor's transient behavior accurately especially in regions with a slow response time.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
1.1	Ziele der Arbeit	3
1.2	Gliederung der Arbeit	3
2	Plasmonische Sensoren	5
2.1	Physikalische Grundlagen der LSPR	5
2.2	Stand der Technik	7
2.3	Plasmonischer Wasserstoffsensor	13
2.3.1	Sensordesign Wasserstoffsensor	14
2.3.2	Funktionsprinzip Wasserstoffsensor	16
2.4	Plasmonischer Glucosesensor	19
2.4.1	Sensordesign Glucosesensor	20
2.4.2	Funktionsprinzip Glucosesensor	21
2.5	Zusammenfassung	23
3	Modellierung	25
3.1	Stand der Technik	25
3.2	Modellierung plasmonischer Sensoren mit diffusionslimitierter Dynamik	27
3.2.1	Eingangskennfeld	29
3.2.2	Diffusionsprozess	29
3.2.3	Ausgangskennfeld	32
3.3	Modellierung des Wasserstoffsensors	38
3.3.1	Druck-Konzentrations-Kennfeld des Wasserstoffsensors	39
3.3.2	Diffusionsprozess des Wasserstoffsensors	43
3.3.3	Optisches Ausgangskennfeld des Wasserstoffsensors	46
3.4	Modellierung des Glucosesensors	47
3.4.1	Glucosekonzentration-Wasserkonzentrations-Kennfeld des Glucosesensors	48
3.4.2	Diffusionsprozess des Glucosesensors	49
3.4.3	Optisches Ausgangskennfeld des Glucosesensors	50
3.5	Zusammenfassung	53
4	Schätzverfahren	55
4.1	Stand der Technik	55
4.2	Inversion der statischen Ausgangskennfelder	56

4.3	Eingangsschätzung des Diffusionsprozesses mittels Unscented-Kalman-Filter	58
4.3.1	Square-Root Unscented-Kalman-Filter	59
4.3.2	Zustandserweiterung zur Eingangsschätzung des Diffusionsprozesses	62
4.4	Inversion der statischen Eingangskennfelder	63
4.5	Zusammenfassung	64
5	Versuchsergebnisse Wasserstoffsensor	67
5.1	Experimenteller Aufbau und Messergebnisse	67
5.2	Identifikation und Validierung des Wasserstoffsensormodells	70
5.2.1	Identifikation der Modellparameter	70
5.2.2	Validierung und Diskussion des Wasserstoffsensormodells	77
5.3	Schätzung der Wasserstoffkonzentration	83
5.3.1	Inversion des optischen Ausgangskennfelds und Wellenlängenselektion des Wasserstoffsensors	84
5.3.2	Parameteridentifikation zur Eingangsschätzung des Diffusionsprozesses des Wasserstoffsensors	87
5.3.3	Validierung und Diskussion des Schätzverfahrens für den Wasserstoffsensor	95
5.4	Zusammenfassung	100
6	Versuchsergebnisse Glucosesensor	105
6.1	Experimenteller Aufbau und Messergebnisse	105
6.2	Identifikation und Überprüfung des Glucosesensormodells	107
6.2.1	Identifikation der Modellparameter	109
6.2.2	Überprüfung und Diskussion des Glucosesensormodells	115
6.3	Schätzung der Glucosekonzentration	119
6.3.1	Inversion des optischen Ausgangskennfelds und Wellenlängenselektion des Glucosesensors	119
6.3.2	Parameteridentifikation zur Eingangsschätzung des Diffusionsprozesses des Glucosesensors	123
6.3.3	Validierung und Diskussion des Schätzverfahrens für den Glucosesensor	133
6.4	Zusammenfassung	138
7	Zusammenfassung	141
A	Herstellungsprozess der plasmonischen Sensoren	145
A.1	Herstellungsprozess des Wasserstoffsensors	145
A.2	Herstellungsprozess des Glucosesensors	145
B	Beispiel Preisach-Hysteresemodell	147

Abbildungsverzeichnis	149
Tabellenverzeichnis	153
Abkürzungen und Symbole	155
Literaturverzeichnis	161