

MVCNLS Dokumentation

Version 0.83

von

Thilo Hilpert

thilohilpert@gmx.de

Inhaltsverzeichnis

1	MVCNLS Fitsoftware	1
1.1	Ersatzschaltbild	2
1.2	Temperaturmodelle	3
1.3	Optimierungsproblem	4
1.4	Bestimmung der Startwerte	5
1.5	Skalierung	5
1.6	Statistik	6
1.7	Informationsbeitrag einer Messung zu einem RQ-Element	7
1.8	Beispielanalyse	10
2	Darstellung eines RQ-Elements durch endlich viele RC-Elemente	13
2.1	Integrale Darstellung eines RQ-Elements	13
2.2	Summendarstellung eines RQ-Elements	15
2.3	Approximation durch endlich viele RC-Elemente	15
3	Spezielle Impedanzelemente	18
3.1	Widerstand	18
3.2	Kondensator	18
3.3	Spule	18
3.4	Constant Phase Element	19
3.5	elektrische Ersatzschaltbilder	19
3.5.1	RC-Element	19
3.5.2	RQ-Element	19
4	Statistik	20
4.1	statistische Kenngrößen	20
4.2	Mehrdimensionale Zufallsgrößen	21

4.3	Verteilungsfunktionen	22
4.4	Jacobi-Matrix und Hessesche Matrix	22
4.5	Näherungen der Hesseschen Matrix	22
4.6	Fehlerfortpflanzung	23
4.6.1	statistische Fehler	23
5	Optimierung	24
5.1	NLS Verfahren	25
5.2	CNLS Verfahren	26
	Literaturverzeichnis	28
A	Geometrie zum RQ-Element	30
B	Komplexe Arithmetik	32

Abbildungsverzeichnis

1.1	<i>Verteilungsfunktion eines RQ-Elements</i>	8
1.2	<i>Fläche der Verteilungsfunktion eines RQ-Elements im Bereich von x_1 bis x_2</i>	8
1.3	<i>Impedanzspektren der 3Y-TZP Probe bei 250, 350 und 450 °C</i>	10
1.4	<i>gemessene und aus dem Fitergebnis berechnete Impedanzspektren der 3Y-TZP Probe bei 250, 350 und 450 °C</i>	12
2.1	<i>Gewichtungsfunktion $F(s)$ für $n = 0,9$ und $n = 0,7$</i>	14
2.2	<i>Approximation eines RQ-Elements durch 5 RC-Elemente</i>	17
A.1	<i>Skizze zur Geometrie eines RQ-Elements in Ortskurvendarstellung</i>	30

Tabellenverzeichnis

1.1	Ergebnisse des MVCNLS Fits einer dichten 3Y-TZP Probe.	11
-----	--	----

Symbolverzeichnis

τ Zeitkonstante

f_0 Eckfrequenz

A Fläche

d Dicke

l Länge

R elektrischer Widerstand

ϵ_0 elektrische Feldkonstante

ϵ_r relative Dielektrizitätszahl

ρ spezifischer Widerstand

σ elektrische Leitfähigkeit

CNLS **C**omplex **N**onlinear **L**east **S**quares

CPE **C**onstant **P**hase **E**lement

ESB elektrisches Ersatzschaltbild

MVCNLS **M**ulti **V**ariate **C**omplex **N**onlinear **L**east **S**quares

NLS **N**onlinear **L**east **S**quares

SQP **S**equentielle **Q**uadratische **P**rogrammierung

Kapitel 1

MVCNLS Fitsoftware

Die Multi Variate Complex Nonlinear Least Squares Software ermöglicht die Bestimmung von Parametern von höheren Modellen auf Basis der Ersatzschaltbildelemente durch die Analyse von mehreren Impedanzspektren auf einmal. Weiterhin kann Expertenwissen über das betrachtete Werkstoffsystem eingebracht und natürlich auch ein klassischer Einzelfit durchgeführt werden.

Der gemeinsame Nachteil der etablierten CNLS-Programme LEVM [30, 32], EquivCrt [21, 22] und ZPlot/ZView [1] liegt in der Analyse nur eines Impedanzspektrums auf einmal. Oftmals werden aber Messreihen mit Variation einer Umgebungsbedingung wie Temperatur, Gasatmosphäre oder Zeit mit Impedanzspektroskopie untersucht. Bei der Modellierung des Verhaltens in Abhängigkeit der variierten Umgebungsbedingung sind die Änderungen der Parameter des Ersatzschaltbilds von zentraler Bedeutung. So können z. B. durch die Variation der Temperatur die Aktivierungsenergien der ionischen Leitfähigkeit oder durch Änderung des Sauerstoffpartialdrucks die Kinetik der Elektrodenreaktion bestimmt werden. Beim klassischen Verfahren wird dazu jedes Impedanzspektrum einzeln gegen das gleiche Ersatzschaltbild gefittet und anschließend die Abhängigkeit der Parameter von der Umgebungsbedingung analysiert. Dieses Zweischrittverfahren ist stark fehlerbehaftet da Rauschen in den Parameterverläufen die tatsächliche Abhängigkeit verschleiern kann. Ausserdem ergeben sich bei der Analyse des höheren Modells oft sehr große Fehler, die das eigene Vertrauen in die Richtigkeit des gewählten Modells schmälern können. Diese Probleme resultieren aus der Unkenntnis der höheren Modelle, die bei klassischer CNLS-Software zwangsläufig gegeben ist. Die stets – mehr oder weniger – verrauschten Impedanzspektren werden jeweils einzeln optimal auf das verwendete Ersatzschaltbild gefittet, das höhere Modell kann dabei auf der Strecke bleiben.

Mit der MVCNLS Software werden mehrere Impedanzspektren, die dem gleichen Ersatzschaltbild gehorchen, auf einmal gefittet, dabei ist die Abhängigkeit jedes Ersatzschaltbildelements von der variierten Größe durch eine breite Auswahl an Funktionen beschreibbar. Die MVCNLS Software ermittelt aus allen angegebenen Impedanzspektren direkt die Parameter dieser Funktionen, also des höheren Modells. Durch diese Methode wird das fehlerbehaftete Zweischrittverfahren umgangen und es sind wesentlich genauere und sicherere Ergebnisse erreichbar. Ein weiterer Vorteil liegt in der Bestimmung von Prozessen, die sich bei einer Impedanzmessung nur teilweise im betrachteten Frequenzbereich befinden. Verändert sich das Impedanzspektrum mit der Umgebungsbedingung, was meist der Fall ist, so verschieben sich die Eckfrequenzen der Prozesse. Damit ist mit mehreren Impedanzspektren, die einen Prozess auch nur teilweise enthalten, eine akzeptable Genauigkeit er-

reichbar. Im Zweischrittverfahren ist dieses Problem nahezu unlösbar oder mit sehr großen Fehlern behaftet.

Seit Beginn der 90er Jahre sind in der Literatur vereinzelt Ansätze oder Programme zu diesem Thema zu finden. So beschreibt Zoltowski [38, 39] den ähnlichen Ansatz MNLS sowie die Notwendigkeit der physikalischen Modellierung von Ersatzschaltbildelementen. Vor kurzem wurde von Dygas [25] die MULTIFIS Software beschrieben, auch sie verwendet einen ähnlichen Ansatz wie MVCNLS. Allerdings sind über beide Implementierungen keine weiteren Informationen bekannt und sie sind nicht allgemein verfügbar. Die MVCNLS Software kann kostenlos vom Autor bezogen werden, Weiterentwicklungen werden auf [3] veröffentlicht.

Im folgenden werden die MVCNLS zugrundeliegenden Modelle und Mechanismen erläutert. Dabei wird vorwiegend das Verfahren behandelt. Eine Kurzbeschreibung für Anwender ist in Abschnitt ?? oder [3] zu finden.

1.1 Ersatzschaltbild

Bei der Auswahl möglicher Ersatzschaltbilder stand universelle Einsatzbarkeit und einfache Implementierung im Vordergrund. Viele Werkstoffsysteme sind durch die Serienschaltung von RC-Elementen beschreibbar. Aufgrund einer Verteilung der Eigenschaften einer Probe, Diffusionsbegrenzungen oder inhomogener Elektroden [24, 29, 31] [alle Möglichkeiten auf einmal zitieren, in Macdonald Buch nochmal nachschauen, da müsste aber auch was drin sein] kann allerdings die Beschreibung durch RQ-Elemente notwendig sein. Ein RQ-Element ist die Parallelschaltung aus einem Widerstand und einem CPE. Das RQ-Element ist in Abschnitt 3 näher beschrieben. Weiterhin ist jedes Ersatzschaltbild in eine Serienschaltung aus RQ-Elementen transformierbar. Aus diesen Gründen ist in der MVCNLS Software ein Ersatzschaltbild aus beliebig vielen RQ-Elementen in Serie implementiert.

Betrachtet man ein Material mit temperaturabhängiger Leitfähigkeit bei mehreren Temperaturen und trägt die Werte des Q-Elements über der Temperatur auf, so beobachtet man einen exponentiellen Anstieg über der Temperatur, der nicht durch einen entsprechenden Verlauf der Permittivität begründet werden kann. Wie in Abschnitt 2 näher erläutert wird, kann man, ausgehend von der Darstellung eines RQ-Elements als unendliche Summe von RC-Elementen, ein äquivalentes RC-Element zu einem RQ-Element berechnen, dass das größte Gewicht in der unendlichen Summe besitzt. Dabei bleibt der Widerstand unverändert, es wird lediglich die äquivalente Kapazität nach $C = (R^{1-n} \cdot Q)^{1/n}$ verwendet.

In der MVCNLS Software wird daher intern mit Widerstand R , äquivalenter Kapazität C und Index n des RQ-Elements gerechnet. Auch alle Temperaturmodelle werden für diese drei Größen angegeben. Zur Berechnung der Impedanz wird aus diesen Daten wieder ein RQ-Element berechnet, es handelt sich also nur um eine interne Darstellung, die die Modellierung erleichtert.

Die MVCNLS Software ermöglicht für jedes Ersatzschaltbildelement R , C und n getrennt die Angabe seiner Temperaturabhängigkeit. Dabei kann zwischen drei Varianten gewählt werden:

normal temperaturabhängig nach der allgemeinen Temperaturgleichung (1.5)

floating bei jeder Temperatur einen unterschiedlichen, voneinander unabhängigen Wert

fixed bei jeder Temperatur einen ggf. unterschiedlichen aber festen Wert

Dabei stellt die Verwendung der Variante „floating“ für alle Elemente den konventionellen CNLS-Fit dar, „fixed“ dient vorwiegend zur Vereinfachung des Ersatzschaltbilds, wie Angabe eines reinen Widerstands oder RC- und RL-Elemente.

Ein Constant Phase Element kann eine Spule ($n = -1$), einen Widerstand ($n = 0$), einen Kondensator ($n = 1$) und alle Zwischenzustände annehmen (Abschnitt 3). Daher kann mit dem allgemeinen Ersatzschaltbild aus RQ-Elementen auch ein tatsächliches Ersatzschaltbild aus reinem Widerstand, RL- und RC-Elementen abgebildet werden.

1.2 Temperaturmodelle

Der Ansatz der MVCNLS Software erfordert die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit aller Ersatzschaltbildelemente R , C und n . Da diese Elemente, je nach zugrunde liegendem physikalischen Mechanismus, sehr unterschiedliche Temperaturverläufe besitzen können, müssen entsprechend viele Funktionen angeboten werden. Um trotzdem eine übersichtliche Darstellung und flexible Erweiterungsmöglichkeiten zu gewährleisten, wird für alle Elemente eine einzige Funktion verwendet, die allgemeine Temperaturgleichung $x(T)$. Sie enthält in einer Summe alle möglichen Effekte und ist beliebig erweiterbar. Nicht benötigte Parameter werden zu Null gesetzt und nicht optimiert. Somit kann für jedes Element des Ersatzschaltbilds die komplette vorhandene Auswahl an Modellfunktionen verwendet werden, trotzdem bleibt die Darstellung übersichtlich.

Die einzelnen Parameter der allgemeinen Temperaturgleichung sind mit Großbuchstaben (A , E , M , B , ...) bezeichnet. Die Zuordnung zu den Modellfunktionen ist fest und wird im folgenden beschrieben.

In einem Material mit thermisch aktivierter (Ionen-) Leitfähigkeit kann die Leitfähigkeit σ nach folgender Gleichung angegeben werden:

$$\sigma(T) = \frac{A_0}{T} \cdot \exp \frac{-E_a}{kT} \quad (1.1)$$

Dabei ist A_0 ein konstanter Vorfaktor und E_a die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit. Berechnet man aus der Leitfähigkeit einen Widerstand, so folgt mit

$$R = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{l}{A_a}$$

das Temperaturmodell für einen thermisch aktivierten Widerstand:

$$x'(T) = A \cdot T \cdot \exp \frac{E}{kT} \quad (1.2)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Permittivität bzw. der Kapazität kann in einem begrenzten Temperaturbereich lineares oder $1/T$ -Verhalten angesetzt werden. Weiterhin hat der CPE-Index n eine lineare oder gar keine Temperaturabhängigkeit **[verknüpfen zu Temperaturabhängigkeit der Permittivität und n]**. Es ist daher ein lineares Verhalten

$$x''(T) = M \cdot T + B \quad (1.3)$$

sowie ein allgemeines Potenzgesetz

$$x'''(T) = D \cdot T^N \quad (1.4)$$

verfügbar, das auch für Diffusionsprozesse sowie Alterungsmechanismen verwendet werden kann. Aus diesen Teilfunktionen ergibt sich die allgemeine Temperaturgleichung $x(T)$:

$$x(T) = A \cdot T \cdot \exp \frac{E}{kT} + M \cdot T + B + D \cdot T^N \quad (1.5)$$

Es können jederzeit weitere Teilfunktionen hinzugefügt werden, wenn diese allgemeinen Zusammenhänge nicht für die Modellierung ausreichend sein sollten. Sollen mehrere Teilprozesse mit dem gleichen Temperaturverhalten, z. B. zwei sich überlagernde thermisch aktivierte Leitfähigkeiten, modelliert werden, so kann (1.5) beliebig oft wiederholt werden.

1.3 Optimierungsproblem

Die MVCNLS Software löst das eigentliche Optimierungsproblem ähnlich den klassischen CNLS-Ansätzen (siehe Abschnitt 5.2). Ein zentraler Unterschied ist die Betrachtung von mehreren Impedanzspektren auf einmal. Behandelt man diese jedoch wie eine Messung mit entsprechend vielen Frequenzen, so kann der klassische CNLS-Ansatz (5.12) verwendet werden. Ein weiterer Unterschied der MVCNLS Software gegenüber klassischen Ansätzen ist die Unterstützung von Grenzen auf alle Parameter der allgemeinen Temperaturgleichung sowie auf jeden Ersatzschaltbildparameter R , C und n . Es kann sogar die Eckfrequenz eines RQ-Elements beschränkt werden. Durch diese Grenzen oder Beschränkungen können unsinnige Werte (z. B. $n > 1$, $R < 0$, etc.) verhindert aber auch Expertenwissen eingebracht werden. Der in vielen klassischen CNLS-Programmen verwendete Levenberg-Marquardt-Algorithmus [28, 33, 34] unterstützt allerdings keine Beschränkungen. Daher musste ein anderer Algorithmus gefunden werden, der für CNLS-Probleme geeignet ist und lineare (Parameter der allg. Temperaturgleichung) sowie nichtlineare (Ersatzschaltbildparameter) Grenzen unterstützt. Die Wahl fiel auf den modernen Standardalgorithmus für diese Art der Problemstellung, den Algorithmus der Sequentiellen Quadratischen Programmierung (SQP). Eine Beschreibung des SQP Algorithmus findet sich u. a. in [26, 27, 37]. **Stehle S. 188 und davor, e04unc soll wie NPSOL implementiert sein**

Da die Hauptaufgabe in der Lösung des MVCNLS Ansatzes und nicht in der Programmierung einer weiteren SQP Implementierung lag, wurde die Funktion e04unc [5] der kommerziellen Bibliothek NAG Mark 7 der Numerical Algorithms Group [4] ausgewählt. Sie bietet alle geforderten Eigenschaften und stellt eine komfortable Schnittstelle zu getesteten und bewährten Algorithmen zur Verfügung.

Die e04unc Funktion optimiert ein NLS-Problem der Art

$$F(\vec{x}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m [y_i - f_i(\vec{x})]^2 \quad (1.6)$$

Dabei ist $i = 1 \dots m$ und $\vec{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)^T$, d. h. m Stützstellen und n Variablen werden betrachtet. Der Stützstellenvektor \vec{y} wird zu Null gesetzt, die Funktionen $f_i(\vec{x})$ stellen dann die Modellfunktionen oder Residuen dar, die die Abweichung zwischen Messdaten und Modell sowie die Gewichtung enthalten (siehe Abschnitt 5.2). Es wird somit das Problem

$$F(\vec{x}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m f_i^2(\vec{x}) \quad (1.7)$$

mit den Residuen

$$f_i(\vec{x}) = \frac{|Z(T, f) - \hat{Z}(\vec{x})|}{|Z(T, f)|} \quad (1.8)$$

und den Beschränkungen

$$\vec{l} \leq \begin{Bmatrix} \vec{x} \\ A_L \cdot \vec{x} \\ \vec{c}(\vec{x}) \end{Bmatrix} \leq \vec{u} \quad (1.9)$$

betrachtet. Dabei ist Z die gemessene Impedanz bei der Temperatur T und Frequenz f sowie \hat{Z} die aus den Variablen \vec{x} berechnete Impedanz an der gleichen Stelle. Die Beschränkungen sind entweder direkt für die Variablen, für Linearkombinationen der Variablen mit der Matrix $A_L : n_L \times n$ sowie für nichtlineare Funktion der Variablen mit $\vec{c}(\vec{x}) : n_N \times 1$ anzugeben. Die Modellimpedanz wird aus der Serienschaltung beliebig vieler RQ Elemente berechnet:

$$\hat{Z} = \sum_{RQ} \frac{R_k}{1 + (j\omega)^{n_k} R_k Q_k} \quad (1.10)$$

Dabei können R_k , Q_k über C_k und n_k nach der allgemeinen Temperaturgleichung (1.5) von der Temperatur abhängen, fixiert oder für jede Temperatur frei sein.

Da der Gradientenvektor bzw. die Jacobi-Matrix $\frac{\partial f_i(\vec{x})}{\partial x_j}$ nur schwierig analytisch berechenbar ist, wird von der Möglichkeit der Nutzung der Funktion des Schätzens der Ableitungen nach der finiten Differenzen Methode Gebrauch gemacht.

1.4 Bestimmung der Startwerte

Wie bei einem konventionellen CNLS-Fit müssen Startwerte für die RQ-Elemente angegeben werden. Im Fall der MVCNLS Software können für jede Temperatur für alle verwendeten RQ-Elemente Startwerte angegeben werden. Da intern mit äquivalenten Kapazitäten gearbeitet wird, die nach (2.13) aus einem RQ-Element berechnet werden, müssen stets alle oder keine Daten eines RQ-Elements angegeben werden, da sonst keine Umrechnung möglich ist.

Für Ersatzschaltbildelemente, die durch ein Temperaturmodell beschrieben sind, werden die Startwerte des Temperaturmodell aus den Startwerten des Ersatzschaltbildelements durch eine separate Optimierung bestimmt. Dazu wird für jedes R , C und n aller RQ-Elemente ein NLS-Fit mit allen verfügbaren Startwerten durchgeführt. Dabei werden bereits alle angegebenen Grenzen für dieses Ersatzschaltbildelement berücksichtigt. Je nach Qualität der Startwerte reichen Angaben bei zwei Temperaturen für eine Lösung aus, durch die Angabe aller Startwerte des Ersatzschaltbildelements werden allerdings zuverlässigere Startwerte für das Temperaturmodell gewonnen.

1.5 Skalierung

Ein Problem sollte skaliert optimiert werden (Abschnitt 5). Durch eine Skalierung wird erreicht, dass alle Variablen die gleiche Größenordnung haben, üblicherweise $|x_j| \approx 1$. Die MVCNLS Software verwendet einen positiven Skalierungsfaktor s_j , der den tatsächlichen Parameter P_j auf die Variable x_j des Optimierungsproblems umrechnet.

$$x_j = P_j \cdot s_j \quad s_j > 0 \quad (1.11)$$

Während der Optimierung ruft der Algorithmus eine benutzerdefinierte Funktion zur Berechnung der Residuen $f_i(\vec{x})$ auf. Dort müssen vor Berechnung der Residuen die tatsächlichen Parameter P_j mit der Skalierung aus den aktuellen Variablen x_j berechnet werden. Weiterhin müssen numerisch berechnete Ableitungen nach den Variablen x_j mit den Skalierungsfaktoren in Ableitungen nach den Parametern P_j zurückgerechnet werden:

$$\frac{\partial F(P)}{\partial P} = \frac{\partial F(P)}{\partial P} \cdot \frac{\partial x}{\partial x} = \frac{\partial F(P)}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial P} = \frac{\partial F(P)}{\partial x} \cdot s \quad (1.12)$$

Die Ableitung der Zielfunktion $F(\vec{x})$ nach den Parametern P_j kann mit der Kettenregel aus den Ableitungen der Residuen berechnet werden:

$$\begin{aligned} F(\vec{x}) &= \frac{1}{2} [f_1^2(\vec{x}) + f_2^2(\vec{x}) + \dots + f_m^2(\vec{x})] \\ \frac{\partial F(P)}{\partial x_j} &= \frac{1}{2} \left[\frac{\partial f_1^2(\vec{x})}{\partial x_j} + \frac{\partial f_2^2(\vec{x})}{\partial x_j} + \dots + \frac{\partial f_m^2(\vec{x})}{\partial x_j} \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[2f_1(\vec{x}) \frac{\partial f_1(\vec{x})}{\partial x_j} + 2f_2(\vec{x}) \frac{\partial f_2(\vec{x})}{\partial x_j} + \dots + 2f_m(\vec{x}) \frac{\partial f_m(\vec{x})}{\partial x_j} \right] \end{aligned}$$

Schreibt man diese Summe wieder kompakt und berücksichtigt die Skalierung, so erhält man einen Ausdruck für die Ableitung der Zielfunktion (1.7) nach den Parametern, berechnet anhand der Residuen und den Ableitungen der Residuen:

$$\frac{\partial F(P)}{\partial P_j} = s_j \cdot \sum_{i=1}^m f_i(\vec{x}) \frac{\partial f_i(\vec{x})}{\partial x_j} \quad (1.13)$$

1.6 Statistik

Nachdem eine Lösung des Optimierungsproblems gefunden ist, sind die Güte des Fits sowie detaillierte Aussagen zu den Fehlern der einzelnen Parameter von großem Interesse. In diesem Abschnitt sind die für das MVCNLS Verfahren wichtigen Zusammenhänge aus Abschnitt 4 und Abschnitt 5 zusammengefasst sowie über die Grundlagen hinausgehende Betrachtungen erläutert.

Die e04unc Fitfunktion stellt neben der Lösung \vec{x}^* den Wert der Zielfunktion $F(\vec{x}^*)$ und die partiellen Ableitungen der Residuen an allen Stützstellen nach allen Variablen, die Jacobi-Matrix, zur Verfügung. Mit der Konstante g nach (5.14) und der Jacobi-Matrix J wird die Kovarianzmatrix C berechnet:

$$C \approx g \cdot (J^T \cdot J)^{-1} = (\sigma_{jk}^2) \quad (1.14)$$

Dabei muss die zurückskalierte Jacobi-Matrix nach Abschnitt 1.5 verwendet werden. Die Konstante g stellt eine Schätzung der Varianz des Fits dar. Die Diagonalelemente der Kovarianzmatrix C sind die Varianzen σ_j^2 der Parameter.

Neben den Varianzen der Parameter sind auch die Fehler in den Ersatzschaltbildelementen R , Q bzw. C und n von Interesse. Dazu wendet man auf die allgemeine Temperaturgleichung (1.5) die Fehlerfortpflanzung an:

$$\Delta x = \sqrt{\left(\frac{\partial x}{\partial A}\right)^2 \cdot \Delta A^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial E}\right)^2 \cdot \Delta E^2 + \dots + \left(\frac{\partial x}{\partial D}\right)^2 \cdot \Delta D^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial N}\right)^2 \cdot \Delta N^2} \quad (1.15)$$

Mit den partiellen Ableitungen der allgemeinen Temperaturgleichung nach den Parametern

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial A} &= T \cdot \exp \frac{E}{kT} & \frac{\partial x}{\partial E} &= \frac{A}{k} \cdot \exp \frac{E}{kT} & \frac{\partial x}{\partial M} &= T \\ \frac{\partial x}{\partial B} &= 1 & \frac{\partial x}{\partial D} &= T^N & \frac{\partial x}{\partial N} &= D \cdot T^N \cdot \ln T \end{aligned} \quad (1.16)$$

läßt sich die Varianz in den jeweiligen Ersatzschaltbildelementen berechnen. Dabei muss man beachten, dass die Parameter A bis N zwar temperaturunabhängig sind, durch die Ableitungen aber eine Temperaturabhängigkeit der Varianzen entsteht.

Da die allgemeine Temperaturgleichung für die äquivalente Kapazität C und nicht für Q gilt, muss der Fehler in C nach (1.15) noch in einen Fehler für Q umgerechnet werden. Dies wird wieder mit der Fehlerfortpflanzung durchgeführt:

$$\begin{aligned} Q &= C^n \cdot R^{n-1} \\ \frac{\partial Q}{\partial R} &= (n-1) \cdot R^{n-2} \cdot C^n & \frac{\partial Q}{\partial C} &= n \cdot R^{n-1} \cdot C^{n-1} & \frac{\partial Q}{\partial n} &= R^{n-1} \cdot C^n (\ln R + \ln C) \\ \Delta Q &= \sqrt{\left(\frac{\partial Q}{\partial R}\right)^2 \cdot \Delta R^2 + \left(\frac{\partial Q}{\partial C}\right)^2 \cdot \Delta C^2 + \left(\frac{\partial Q}{\partial n}\right)^2 \cdot \Delta n^2} \end{aligned} \quad (1.17)$$

Das Vertrauensband gibt den Bereich um den geschätzten Parameter P_j^* an, in dem mit der Wahrscheinlichkeit p der wahre Wert liegt. Es ist um so größer, je höher die Wahrscheinlichkeit ist und wird über die geschätzte Standardabweichung σ_j des Parameters berechnet. Die MVCNLS Software gibt zwei übliche Vertrauensbänder nach [35] an:

$$p = 95\% : P_j^* \pm 1,960 \cdot \sigma_j \quad p = 99\% : P_j^* \pm 2,576 \cdot \sigma_j \quad (1.18)$$

1.7 Informationsbeitrag einer Messung zu einem RQ-Element

Die MVCNLS Software ermöglicht die Bestimmung von RQ-Elementen, auch wenn diese bei einigen (nicht allen!) Temperaturen überhaupt nicht oder nur teilweise durch den gemessenen Frequenzbereich abgedeckt sind. Als Folge eines solchen Fits erhält man Parameter der RQ-Elemente, weiss aber zuerst nicht, bei welchen Temperaturen dieses Element bestimmbar war und bei welchen nicht oder nur teilweise. Diese Information kann nach dem Fit aus den Parametern jedes RQ-Elements und dem gemessenen Frequenzbereich berechnet werden.

Jedem RQ-Element ist eine Verteilungsfunktion $G(x)$ zugeordnet, die einer Gauss-Glocke ähnelt. Je kleiner n ist, umso breiter ist die Verteilungsfunktion. Sie erstreckt sich von $-\infty$ bis $+\infty$, hat stets die Fläche $A_G = R$ und ist nach [36] durch

$$G(x) = \frac{R}{2\pi} \cdot \frac{\sin[(1-n) \cdot \pi]}{\cosh[n(x-x_0)] - \cos[(1-n) \cdot \pi]} \quad (1.19)$$

gegeben. Dabei ist $x = \ln(\omega/\omega_0)$ die logarithmische Frequenzvariable, ω_0 eine beliebige aber feste Bezugskreisfrequenz und $x_0 = \ln(\omega_g/\omega_0)$ die logarithmische Eckfrequenz des RQ-Elements.

Die Verteilungsfunktion ist für $x_0 = 0$ in Bild 1.1 für $n = 0,9$, $n = 0,8$ und $n = 0,5$ dargestellt. Bei $n = 1$, also einem RC-Element, folgt ein Dirac-Impuls bei x_0 . Um ein RQ-Element aus einem

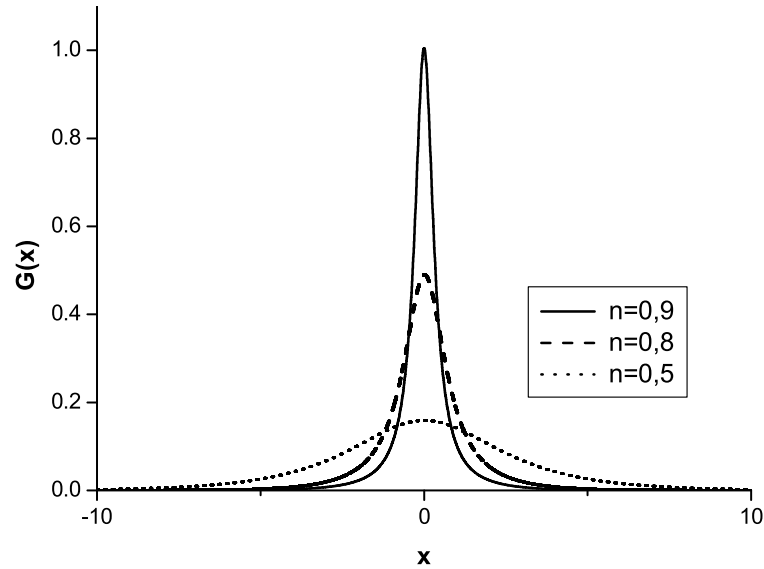
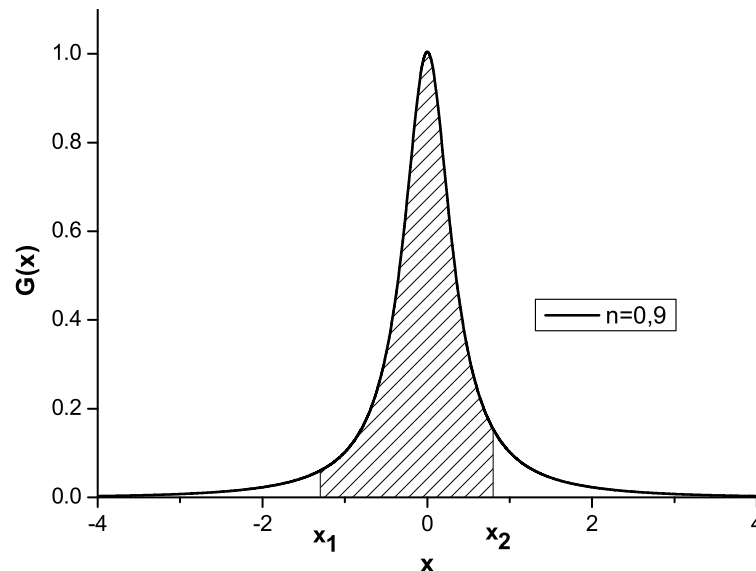


Bild 1.1: Verteilungsfunktion eines RQ-Elements

Impedanzspektrum zu bestimmen, ist idealerweise die Messung von $x_1 = -\infty$ bis $x_2 = +\infty$ also von $f_1 = 0 \text{ Hz}$ bis $f_2 = \infty \text{ Hz}$ notwendig. Da die Verteilungsfunktion schnell abklingt, kann man z. B. einen Wert $x_{99\%}$ definieren, mit dem zwischen $-x_{99\%}$ und $+x_{99\%}$ 99% der Gesamtfläche liegt. In der Praxis wird aber nur ein praktikabler Frequenzbereich gemessen, es kann daher sein, dass die zwischen den Grenzen des Messbereichs gelegene Fläche A_{mess} der Verteilungsfunktion deutlich unter 99% liegt (Bild 1.2). Die Fläche A_{mess} kann als Maß für den Informationsbeitrag einer Messung

Bild 1.2: Fläche der Verteilungsfunktion eines RQ-Elements im Bereich von x_1 bis x_2

zur Bestimmung des RQ-Elements aufgefasst werden. Je näher A_{mess} der Gesamtfläche A_G kommt, umso mehr Information trägt diese Messung zur Bestimmung des RQ-Elements bei.

Um diese Fläche analytisch für ein gegebenes RQ-Element und einen Frequenzbereich berechnen zu können, muss die Verteilungsfunktion im Bereich von x_1 bis x_2 integriert werden. Dazu geht man von (1.19) aus und ersetzt zunächst die konstanten Teile durch Platzhalter:

$$A = \frac{R}{2\pi} \cdot \sin[(1-n) \cdot \pi] \quad B = \cos[(1-n) \cdot \pi] \quad (1.20)$$

Die zu berechnende Fläche A_{mess} ist das Integral über $G(x)$ von x_1 bis x_2 :

$$A_{mess} = \int_{x=x_1}^{x_2} G(x) \cdot dx = \int_{x=x_1}^{x_2} \frac{A}{\cosh[n(x-x_0)] - B} \cdot dx \quad (1.21)$$

Nun substituiert man das Argument des cosh durch s :

$$s = n(x - x_0) \quad dx = \frac{1}{n} \cdot ds \quad s(x_1) = s_1 = n(x_1 - x_0) \quad s(x_2) = s_2 = n(x_2 - x_0) \quad (1.22)$$

Es folgt:

$$A_{mess} = \int_{s=s_1}^{s_2} \frac{A}{\cosh(s) - B} \cdot \frac{1}{n} \cdot ds = \int_{s=s_1}^{s_2} \frac{A/n}{\cosh(s) - B} \cdot ds \quad (1.23)$$

Dieses Integral löst man, indem erneut substituiert wird:

$$e^s = t \quad \cosh(s) = \frac{t^2 + 1}{2t} \quad ds = \frac{1}{t} \cdot dt \quad t(s_1) = t_1 = e^{s_1} \quad t(s_2) = t_2 = e^{s_2} \quad (1.24)$$

Der Integrand ist nun durch eine rationale Funktion dargestellt:

$$A_{mess} = \int_{t=t_1}^{t_2} \frac{A/n}{\frac{t^2+1}{2t} - B} \cdot \frac{1}{t} \cdot dt = \int_{t=t_1}^{t_2} \frac{A/n \cdot 2}{t^2 + 1 - 2t \cdot B} \cdot dt = \frac{2A}{n} \int_{t=t_1}^{t_2} \frac{dt}{t^2 - 2B \cdot t + 1} \quad (1.25)$$

Das Integral $\int \frac{dx}{X}$ mit $X = a \cdot x^2 + b \cdot x + c$ und $\Delta = 4ac - b^2$ ist in [23] tabelliert:

$$\int \frac{dx}{X} = \frac{2}{\sqrt{\Delta}} \cdot \arctan\left(\frac{2ax + b}{\sqrt{\Delta}}\right) \quad \text{für } \Delta > 0 \quad (1.26)$$

Mit den Identitäten

$$x \equiv t \quad a \equiv 1 \quad b \equiv -2B \quad c \equiv 1 \quad \Delta \equiv 4(1 - B^2) \quad (1.27)$$

und der Nebenbedingung

$$\Delta > 0 \quad \text{für } n < 1 \quad (1.28)$$

kann das Integral angegeben werden:

$$\int_{t=t_1}^{t_2} \frac{dt}{t^2 - 2B \cdot t + 1} = \left[\frac{1}{\sqrt{1 - B^2}} \cdot \arctan\left(\frac{t - B}{\sqrt{1 - B^2}}\right) \right]_{t=t_1}^{t_2} \quad (1.29)$$

Die Fläche A_{mess} unter der Verteilungsfunktion (1.19) zwischen $t_1 = e^{n(x_1 - x_0)}$ und $t_2 = e^{n(x_2 - x_0)}$ lautet:

$$A_{mess} = \frac{2A}{n\sqrt{1 - B^2}} \left[\arctan\left(\frac{t_2 - B}{\sqrt{1 - B^2}}\right) - \arctan\left(\frac{t_1 - B}{\sqrt{1 - B^2}}\right) \right] \quad (1.30)$$

Zu beachten sind die Nebenbedingung $0 < n < 1$ und der Zusammenhang $t_1 = \left(\frac{f_1}{f_g}\right)^n$ und $t_2 = \left(\frac{f_2}{f_g}\right)^n$.

Bezieht man A_{mess} auf die maximal mögliche Fläche A_G , so erhält man einen Flächenfaktor a_{RQ} , der zwischen 0 und 1 liegt. Für $a_{RQ} = 0$ trägt die betrachtete Messung nicht zur Bestimmung des RQ-Elements bei, für $a_{RQ} \rightarrow 1$ ist das RQ-Element bestmöglich durch die Messung bestimmt.

1.8 Beispielanalyse

Das Vorgehen bei der Impedanzanalyse mit MVCNLS wird anhand einer Probe aus dichtem 3Y-TZP demonstriert. Alle Schritte werden detailliert dargelegt sowie die Ergebnisse und Ausgaben der MVCNLS Software diskutiert.

Die Probe besteht aus mit 3 mol% Y_2O_3 stabilisiertem ZrO_2 (TZ-3Y, Tosoh) und ist bei 1500°C für 3 h gesintert. Die Probe ist dicht ($> 99,5\%$), besitzt eine mittlere Korngröße von 340 nm und ist rein tetragonal. Die Abmessungen betragen $12 \times 8 \times 10\text{ mm}^3$, die Kontaktierung erfolgte mit gesputterten Platinelektroden mit einer Fläche von $10 \times 8\text{ mm}^2$, der Elektrodenabstand beträgt 10 mm . Die Im-

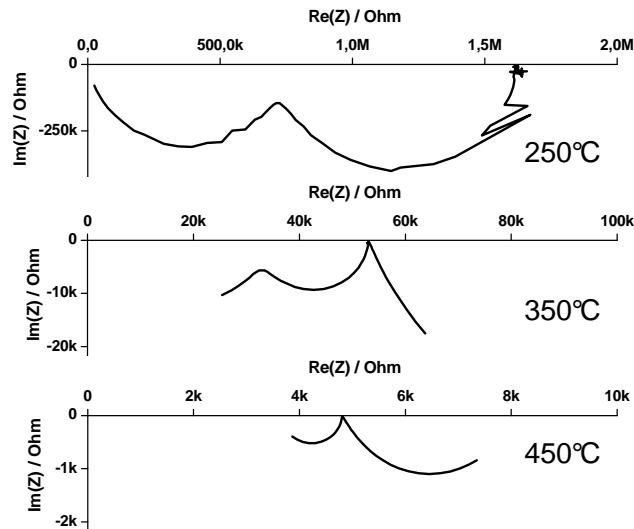


Bild 1.3: Impedanzspektren der 3Y-TZP Probe bei 250, 350 und 450°C

pedanzspektroskopie wurde im Frequenzbereich von $0,1\text{ Hz}$ bis 1 MHz bei 10 Schritten pro Dekade und $0,1\text{ mV}$ Amplitude ohne Bias durchgeführt. Die Temperatur wurde in 25 K Schritten von 250°C bis 450°C variiert. Eine Auswahl der Impedanzspektren in Ortskurvendarstellung ist in Bild 1.3 dargestellt. Man kann die Verschiebung der Ortskurve durch die thermisch aktivierte Leitfähigkeit des ZrO_2 erkennen. Bei keiner der 9 betrachteten Temperaturen sind alle drei Beiträge von Körner, Korngrenzen und Elektroden gleichzeitig im Frequenzbereich zu beobachten.

Für die Analyse mit MVCNLS wird ein Ersatzschaltbild aus drei RQ-Elementen in Serie (Körner, Korngrenzen, Elektroden) verwendet. Für die Leitfähigkeit bzw. den Widerstand aller drei Elemente wird thermisch aktiviertes Verhalten angesetzt. Der Index n aller CPE-Elemente wird temperaturunabhängig angesetzt. Die äquivalente Kapazität wird durch lineares Temperaturverhalten mit positivem Offset modelliert. Es muss angemerkt werden, dass für die Elektroden die Temperaturabhängigkeiten angenommen wurden. Die Beiträge der Elektroden werden nicht weiter verwendet, es hat sich aber gezeigt, dass eine temperaturabhängige Beschreibung des Elektrodenbeitrags zu stabileren Fitergebnissen führt. Dies kann dadurch begründet werden, dass der Beitrag der Elektroden bei keiner der gemessenen Temperaturen vollständig, sogar meist überhaupt nicht oder nur ansatzweise beobachtet werden kann.

Das Ersatzschaltbild und die Temperaturabhängigkeiten seiner Parameter wurde wie folgt definiert:

```

R1=f(A1,E1) A1<=1e-3 E1>=0.8 E1<=1.2
C1=f(M1,B1) M1!=-1e-14 B1!=1e-10
n1=f(B1) B1>=0.5

R2=f(A1,E1) A1<=1e-3 E1>=0.8 E1<=1.2
C2=f(M1,B1) M1!=-1e-13 B1!=1e-9 M1<=-0.8e-13 M1>=-80e-13
n2=f(B1) B1>=0.5

R3=f(A1,E1) A1<=1e-5 E1>=0.7 E1<=1.8
C3=f(M1,B1) M1!=+1e-7 B1!=1e-8
n3=f(B1) B1>=0.5 B1!=0.7

```

Die Größen A, E, M und B sind die Parameter der allgemeinen Temperaturgleichung (1.5), weitere Informationen finden sich in der Kurzbeschreibung der MVCNLS Software in Anhang ?? . Die Grenzen sowie die Startwerte sind Erfahrungswerte. Analysiert man Wiederholungsmessungen der gleichen Probe, die in der Ortskurve bis auf Rauschen identisch sind, mit den gleichen Startwerten, so bekommt man ein gutes Gefühl für schlecht zu bestimmende Parameter. Im vorliegenden Fall trat dies beim Parameter M1 von C2 auf. Durch die gewählten Grenzen konnte der Parameter stabilisiert werden. Der Beitrag der Körner und Korngrenzen wird durch RQ1 und RQ2 beschrieben, die Elektroden werden durch RQ3 dargestellt.

Startwerte für die RQ-Elemente wurden in einer Voridentifikation mit EquivCrt bei ausgewählten Temperaturen bestimmt. Dazu wurde die Möglichkeit von EquivCrt genutzt, direkt in der Ortskurve die Parameter eines RQ-Elements durch drei Punkte näherungsweise zu bestimmen. Für Körner und Korngrenzen (RQ1 und RQ2) sind für 250 °C, 275 °C und 300 °C und für die Elektroden (RQ3) für 350 °C, 375 °C und 300 °C Startwerte angegeben.

Die Lösung wird nach 16 Iterationen bei einem Wert der Zielfunktion von 0,34 gefunden. Die Fehler der einzelnen Parameter für Aktivierungsenergien und CPE-Indicees n sind kleiner als 1 %. Für die Fehler der Parameter der äquivalenten Kapazitäten werden Fehler bis zu 200 % berechnet. Dies zeigt die Schwierigkeiten für die nur sehr schwach temperaturabhängige Kapazität eindeutige Abhängigkeiten zu bestimmen. Alle Parameter und Fehler sind in Tabelle 1.1 zusammengestellt. Die

Tabelle 1.1: Ergebnisse des MVCNLS Fits einer dichten 3Y-TZP Probe.

Abhängig- keit	Körner (RQ1)			Korngrenzen (RQ2)			Elektroden (RQ3)		
	R	C	n	R	C	n	R	C	n
A1 / Ohm	1,90e-6			2,68e-8			3,88e-10		
σ_{A1}	0,8%			2,6%			125%		
E1 / eV	0,921			1,121			1,444		
σ_{E1}	0,1%			0,1%			5,2%		
M1 / (F/K)		-1,17e-14			-1,40e-13			8,68e-8	
σ_{M1}		2,9%			169%			227%	
B1 / F		1,13e-11			8,84e-10			8,44e-5	
σ_{B1}		1,6%			15%			166%	
B1			0,85			0,93			0,74
σ_{B1}			0,4%			1,3%			2,6%

Leistungsfähigkeit des MVCNLS Verfahrens gegenüber einer Einzelanalyse jedes Spektrums zeigt sich in Bild 1.4. Obwohl die Elektrode bei 250 °C gar nicht und bei 350 °C nur teilweise im Frequenzbereich zu beobachten ist, konnte sie bei jeder Temperatur gut bestimmt werden. Ebenso kann der Beitrag der Körner ab 350 °C nur mit großen Fehlern in einer Einzelanalyse bestimmt werden. Durch das MVCNLS Verfahren ist dies auch bei höheren Temperaturen möglich. Die Prozentangaben nahe

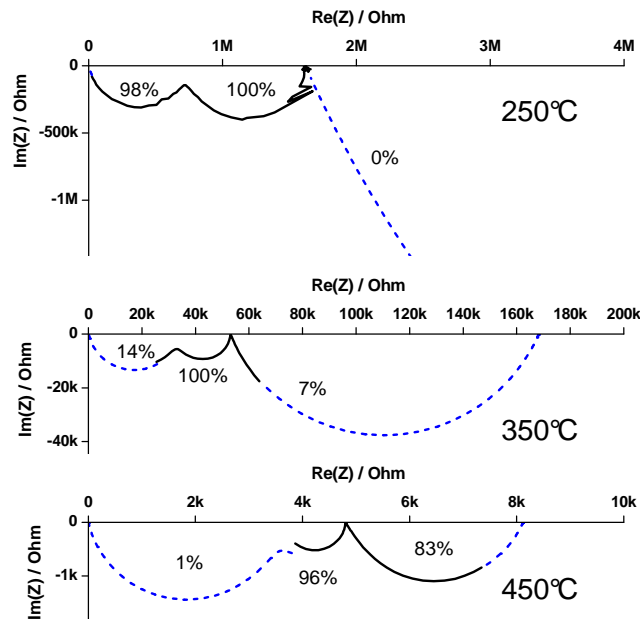


Bild 1.4: gemessene und aus dem Fitergebnis berechnete Impedanzspektren der 3Y-TZP Probe bei 250, 350 und 450 °C

jedem Halbkreis in Bild 1.4 geben den Informationsbeitrag (siehe Abschnitt 1.7) dieser Messung zur Bestimmung des entsprechenden Elements des Ersatzschaltbilds an. So trägt z. B. die Messung bei 350 °C nur zu 14 % des maximal möglichen Beitrags zur Bestimmung des Körneranteils bei.

Kapitel 2

Darstellung eines RQ-Elements durch endlich viele RC-Elemente

Oftmals sind Halbkreise im Impedanzspektrum gestaucht, d. h. es muss mit RQ- statt RC- Elementen gefittet werden [7]. Als mögliche Ursachen werden in der Literatur [24, 29, 31] Verteilung der Eigenschaften einer Probe, Diffusionsbegrenzungen oder inhomogene Elektroden genannt. Beschränkt man sich auf polykristalline Keramiken ohne Elektrodeneffekte, so kommt nur die Inhomogenität der elektrischen Eigenschaften als Ursache für RQ-Verhalten in Betracht. Die Inhomogenität kann durch eine Verteilung der Korngrößen, unterschiedliche Porengrößen oder auch ungleichmäßige Verteilung des Stabilisatorgehalts verursacht sein.

Der Parameter Q eines RQ-Elements stellt schon formal keine Kapazität dar (Abschnitt 3.4) und kann daher nicht direkt mit dielektrischen Eigenschaften korreliert werden. Wie im folgenden dargestellt wird, muss für eine Modellierung der Kapazität (z. B. als Funktion der Temperatur, einer Schichtdicke, etc.) diese zuerst aus dem RQ-Element berechnet werden.

2.1 Integrale Darstellung eines RQ-Elements

Ein RQ-Element (Abschnitt 3.4) kann durch die Serienschaltung von unendlich vielen RC-Elementen dargestellt werden. In der Literatur (z. B. [6, 9–11]) herrscht Einigkeit über die integrale Darstellung eines RQ-Elements:

$$Z_{RQ} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{R}{1 + j\omega RC(s)} \cdot F(s) \cdot ds \quad (2.1)$$

Dabei ist $s = \ln \frac{\tau}{\tau_0}$ mit $\tau_0 = (RQ)^{1/n}$ und $C(s) = (R^{1-n} \cdot Q)^{1/n} \cdot e^s$.

Die Gewichtungsfunktion $F(s)$ ist in der Literatur allerdings unterschiedlich definiert. Geht man von [6] aus und verwendet den Zusammenhang $\alpha = 1 - n$ so ergibt sich die Gewichtungsfunktion zu:

$$F(s) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\sin[(1-n) \cdot \pi]}{\cosh[n \cdot s] - \cos[(1-n) \cdot \pi]} \quad (2.2)$$

Dagegen findet man bei [11] eine zweite

$$F'(s) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\sin(1-n)}{\cosh(n \cdot s) - \cos(1-n)}$$

und bei [8, 9] eine dritte Interpretation von [6]:

$$F''(s) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\sin[(1-n) \cdot \frac{\pi}{2}]}{\cosh[n \cdot s] - \cos[(1-n) \cdot \frac{\pi}{2}]}$$

Bei diesen verschiedenen Definitionen der Gewichtungsfunktion muss man beachten, dass sie alle auf der gleichen Veröffentlichung von Cole aufbauen. Die Gleichung (2.2) wird in [6] aus einer Arbeit von Fuoss und Kirkwood [12] abgeleitet. Dort findet sich auch der Zusammenhang zwischen Gewichtungsfunktion $F(s)$ und der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten $G(\tau)$:

$$F(s) = \tau \cdot G(\tau) \quad (2.3)$$

In [31] wird diese Verteilungsfunktion zu

$$G(\tau) = \frac{1}{2\pi\tau} \cdot \frac{\sin[\alpha\pi]}{\cosh[(1-\alpha) \cdot s - \cos[\alpha\pi]]} \quad (2.4)$$

angegeben. Zusammen mit Gleichung (2.3) und $\alpha = 1 - n$ folgt daraus die Darstellung nach Gleichung (2.2).

Ein weiteres Indiz für die Richtigkeit von (2.2) ist die Normierung der Gewichtungsfunktion $F(s)$. Nach [6, 12, 31] muss die Gewichtungsfunktion auf 1 normiert sein:

$$\int_{-\infty}^{\infty} F(s) \cdot ds \stackrel{!}{=} 1 \quad (2.5)$$

Gleichung (2.2) erfüllt diese Bedingung, die beiden anderen Darstellungen nach [11] und [8, 9] liefern einen Wert größer 1.

Daher wird in dieser Arbeit mit der Gewichtungsfunktion $F(s)$ nach (2.2) gearbeitet.

Die Gewichtungsfunktion $F(s)$ nach (2.2) ist für $n = 0,9$ und $n = 0,7$ in Bild 2.1 dargestellt.

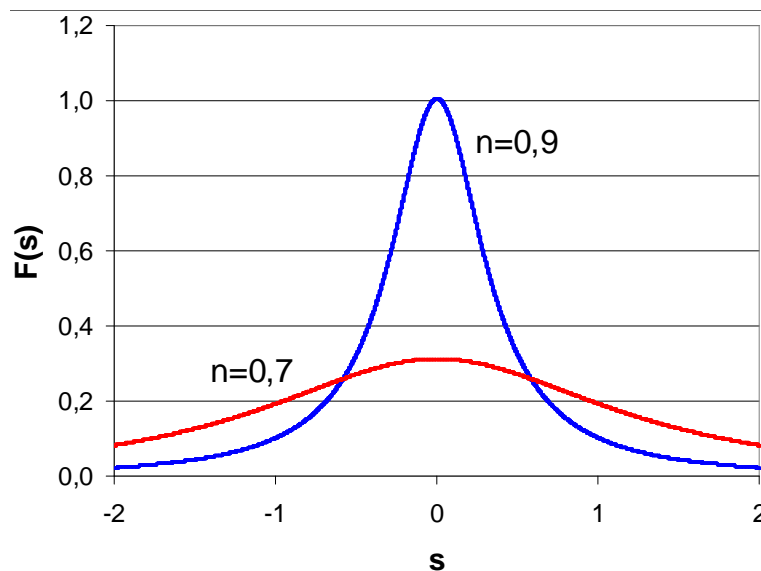


Bild 2.1: Gewichtungsfunktion $F(s)$ für $n = 0,9$ und $n = 0,7$

2.2 Summendarstellung eines RQ-Elements

Ein RQ-Element kann durch die Serienschaltung von unendlich vielen RC-Elementen dargestellt werden. Von praktischen Nutzen ist allerdings die Approximation mit endlich vielen RC-Elementen. Die Fragestellung ist nun, wie die Daten der RC-Elemente bei bekannter Anzahl aus den Daten des RQ-Elements berechnet werden können.

Dazu schreibt man (2.1) als unendliche Summe:

$$Z_{RQ} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=-N}^N \frac{R \cdot F(i\Delta i) \cdot \Delta i}{1 + j\omega RC(i\Delta i)} \quad (2.6)$$

Dabei wird die Integrationsvariable s durch $s = i\Delta i$ bzw. ds durch $ds = \Delta i$ ersetzt. Schreibt man (2.6) formal als Summe von RC-Elementen nach (3.3)

$$Z_{RQ} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=-N}^N \frac{R_i^*}{1 + j\omega R_i^* C_i^*} \quad (2.7)$$

mit R_i^* und C_i^* als Parameter des i -ten RC-Elements sowie $\tau_i^* = R_i^* \cdot C_i^*$ als Zeitkonstante, so folgt aus $s = \ln \frac{\tau}{\tau_0}$ sofort die Zeitkonstante des RC-Elements:

$$\tau(s) = \tau_0 \cdot e^s = \tau_0 \cdot e^{i\Delta i} = R^* \cdot C^* = \tau_i^* \quad (2.8)$$

Man kann festhalten, dass ein RQ-Element aus einer Serienschaltung von unendlich vielen RC-Elementen mit den Parametern

$$R_i^* = R \cdot F(i\Delta i) \cdot \Delta i \quad C_i^* = \frac{\tau_0 \cdot e^{i\Delta i}}{R_i^*} \quad (2.9)$$

dargestellt werden kann. Die Größe Δi ist die Schrittweite der Summe und zugleich ein Maß für den Abstand der Relaxationszeiten der einzelnen Elemente untereinander. Beachtet man, dass $i\Delta i = \ln \frac{\tau_i^*}{\tau_0}$ gilt, so sind die Logarithmen der relativen Relaxationszeiten äquidistant.

2.3 Approximation durch endlich viele RC-Elemente

Um ein RQ-Element durch eine endliche Zahl von RC-Elementen darzustellen, bricht man die Summe (2.7) nach der gewünschten Zahl von Elementen ab. Dabei sind nur ungerade Zahlen von RC-Elementen sinnvoll, was direkt aus den Summationsgrenzen folgt.

Für $i = -N, \dots, -1, 0, 1, \dots, N$ erhält man $2N + 1$ RC-Elemente mit R_i^* nach (2.9) und τ_i^* nach (2.8):

$$\begin{aligned}
 Z_{RC_{-N}} &= \frac{R_{-N}^*}{1 + j\omega\tau_{-N}^*} = \frac{R \cdot F(-N\Delta i) \cdot \Delta i}{1 + j\omega\tau_0 \cdot e^{-N\Delta i}} \\
 &\vdots \\
 Z_{RC_{-1}} &= \frac{R_{-1}^*}{1 + j\omega\tau_{-1}^*} = \frac{R \cdot F(-\Delta i) \cdot \Delta i}{1 + j\omega\tau_0 \cdot e^{-\Delta i}} \\
 Z_{RC_0} &= \frac{R_0^*}{1 + j\omega\tau_0^*} = \frac{R \cdot F(0) \cdot \Delta i}{1 + j\omega\tau_0} \\
 Z_{RC_1} &= \frac{R_1^*}{1 + j\omega\tau_1^*} = \frac{R \cdot F(\Delta i) \cdot \Delta i}{1 + j\omega\tau_0 \cdot e^{\Delta i}} \\
 &\vdots \\
 Z_{RC_N} &= \frac{R_N^*}{1 + j\omega\tau_N^*} = \frac{R \cdot F(N\Delta i) \cdot \Delta i}{1 + j\omega\tau_0 \cdot e^{N\Delta i}}
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

Die Schrittweite Δi lässt sich durch die Tatsache berechnen, dass die Summe aller R_i^* den Widerstand R des RQ-Elements ergeben muss und die Gewichtungsfunktion $F(s)$ symmetrisch ist:

$$\begin{aligned}
 R_{-N}^* + \dots + R_{-1}^* + R_0^* + R_1^* + \dots + R_N^* &\stackrel{!}{=} R \\
 2R \cdot F(N\Delta i) \cdot \Delta i + \dots + 2R \cdot F(2\Delta i) \cdot \Delta i + 2R \cdot F(\Delta i) \cdot \Delta i + R \cdot F(0) \cdot \Delta i &\stackrel{!}{=} R \tag{2.11}
 \end{aligned}$$

Daraus folgt die Bedingung zur Bestimmung der Schrittweite Δi :

$$2 \cdot F(N\Delta i) + \dots + 2 \cdot F(2\Delta i) + 2 \cdot F(\Delta i) + F(0) = \frac{1}{\Delta i} \tag{2.12}$$

Als Spezialfall für $N = 0$ folgt die bekannte Formel (z. B. [8–10]) für die Umrechnung eines RQ-Elements in ein äquivalentes RC-Element:

$$\begin{aligned}
 R_0^* &= R \cdot F(0) \cdot \Delta i = R \cdot \frac{1}{\Delta i} \cdot \Delta i = R \\
 C_0^* &= \frac{\tau_0 \cdot e^0}{R_0^*} = \frac{(RQ)^{1/n}}{R} = (RQ)^{1/n} \cdot (R^{-n})^{1/n} = (R^{1-n}Q)^{1/n}
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

In der Ortskurvendarstellung in Bild 2.2 ist ein RQ-Element mit $n = 0,9$ durch 5 RC-Elemente approximiert worden. Es sind die einzelnen RC-Elemente RC_i^* sowie die Summe aller 5 RC-Elemente, also die Approximation, dargestellt. Dabei wurden die RC-Elemente zur besseren Darstellung der Approximation entlang der Re-Achse verschoben.

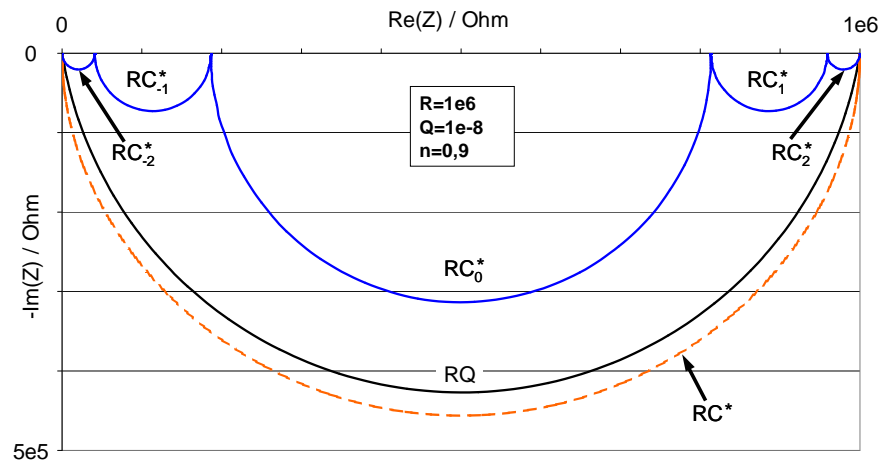


Bild 2.2: Approximation eines RQ-Elements durch 5 RC-Elemente

Kapitel 3

Spezielle Impedanzelemente

Die Auswertung der Impedanzspektren erfolgt mittels aus der Elektrotechnik bekannten Impedanzelementen (Widerstand, Spule, Kondensator) sowie weiteren speziellen Elementen, die besondere mikrostrukturelle Eigenschaften beschreiben [13]. Die Einzelelemente können dabei in einem äquivalenten Ersatzschaltbild beliebig miteinander kombiniert werden.

3.1 Widerstand

Werden elektrische Ladungen in einem Leiter infolge eines elektrischen Feldes bewegt, so zeigt sich der ohmsche Widerstand. Für einen Leiter mit konstantem Querschnitt A erhält man den Widerstand:

$$R = \rho \frac{l}{A} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{l}{A} \quad (3.1)$$

Die Kenngrößen der Impedanz $\underline{Z}(\omega) = R$ sind somit $|\underline{Z}(\omega)| = R$ und $\phi(\omega) = 0^\circ$.

3.2 Kondensator

Ideale Kondensatoren eignen sich zur Beschreibung von dielektrischen Schichten. In der Realität weisen diese meist einen sehr großen spezifischen Widerstand auf (z.B. Al_2O_3) und sorgen somit für eine physikalische Trennung elektrisch leitender Gebiete. Die Kapazität eines Plattenkondensators lässt sich wie folgt beschreiben:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (3.2)$$

Eine Kapazität C ergibt die Impedanz $\underline{Z}(\omega) = \frac{1}{j\omega C}$ mit $|\underline{Z}(\omega)| = \frac{1}{\omega C}$ und $\phi(\omega) = -90^\circ$.

3.3 Spule

Spulen bzw. Induktivitäten treten in der Messtechnik vorwiegend als unerwünschte Effekte wie Leitungsinduktivitäten oder Kopplungsinduktivitäten [14] auf [weitere Refs vielleicht von Volker]. Eine Induktivität L ergibt die Impedanz $\underline{Z}(\omega) = j\omega L$ mit $|\underline{Z}(\omega)| = \omega L$ und $\phi(\omega) = +90^\circ$.

3.4 Constant Phase Element

Das Constant Phase Element (CPE) ist ein analytisches Element, dass nur in einigen Spezialfällen eine direkte physikalische Bedeutung besitzt. Für $n = 1$ entspricht es einer Kapazität, für $n = -1$ einer Induktivität und für $n = 0$ einem Widerstand. Das CPE wird oft bei verteilten Eigenschaften eingesetzt, die z. B. durch inhomogene Korngrößen in polykristalliner Keramik oder durch rauhe Elektroden verursacht werden. Das CPE wird meist parallel zu einem Widerstand als RQ-Element als universelles Ersatzschaltbildelement eingesetzt.

Ein CPE mit den Parametern Q und n ergibt die Impedanz $\underline{Z}(\omega) = \frac{1}{(j\omega)^n Q}$ mit $|\underline{Z}(\omega)| = \frac{1}{\omega^n Q}$ und $\phi(\omega) = -n \cdot 90^\circ$.

3.5 elektrische Ersatzschaltbilder

3.5.1 RC-Element

Die Parallelschaltung von R und C beschreibt einen realen Kondensator mit einem homogenen, verlustbehafteten Dielektrikum. Vernachlässigt werden hierbei der Widerstand und die Induktivität der Zuleitungen. Die komplexe Impedanz eines RC-Elements lautet:

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{R}{1 + j\omega RC} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (3.3)$$

Der Betrag und die Phase ergeben sich somit zu:

$$|\underline{Z}(\omega)| = \frac{R}{\sqrt{1 + (\omega RC)^2}} \quad \text{und} \quad \phi(\omega) = -\arctan(\omega RC) \quad (3.4)$$

3.5.2 RQ-Element

Das RQ-Element besteht aus einer Parallelschaltung eines Widerstands und eines Elements konstanter Phase (CPE). Für $n = 1$ ist es ein idealer Kondensator, für $n = 0$ ein Widerstand. Der Index n ist ein Maß für die Breite der Verteilung der elektrischen Eigenschaften, also ein Maß für die (elektrische) Inhomogenität [15]. Das RCPE-Element kann kompliziertere Frequenzverläufe darstellen (z.B. gestauchte Halbkreise), als mit einer begrenzten Anzahl von RC-Gliedern möglich wäre. Es wird beschrieben durch:

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{R}{1 + (j\omega)^n RQ} \quad (3.5)$$

Für die Zeitkonstante τ und die Eckfrequenz f_0 eines RQ-Elements gilt:

$$\tau_{RQ} = (RQ)^{1/n} \quad f_{0,RQ} = \frac{1}{2\pi\tau_{RQ}} = \frac{1}{2\pi(RQ)^{1/n}} \quad (3.6)$$

Ein RQ-Element lässt sich durch unendlich viele RC-Elemente darstellen sowie durch ein oder eine endliche Anzahl von RC-Elementen annähern (siehe Abschnitt 2).

Noch was zur Geometrie bringen? Ansonsten unter Auswertung bringen, ist wohl sinnvoller.

Kapitel 4

Statistik

Messdaten (z. B. Strom, Spannung, Temperatur, etc.) sind stets – mehr oder weniger – verrauscht. Der gemessene Wert x_1 entspricht daher nicht dem tatsächlichen Wert x der Messgröße sondern liegt normalerweise in der Nähe von x . Bei sehr vielen Messungen x_j der gleichen Messgröße erwartet man eine Verteilung mit Maximum in x . Für Aussagen wie Reproduzierbarkeit oder Messgenauigkeit sind elementare Kenntnisse der Statistik notwendig, die hier zusammengestellt sind.

4.1 statistische Kenngrößen

Für diskrete Zufallsgrößen ist das i -te Moment

$$\alpha_i = \sum_{j=1}^N x_j^i p_j \quad (x_1 \dots x_N) \quad (4.1)$$

sowie das i -te zentrale Moment

$$\mu_i = \sum_{j=1}^N (x_j - \alpha_1)^i p_j \quad (x_1 \dots x_N) \quad (4.2)$$

definiert [23]. Dabei ist p_j die Wahrscheinlichkeit von x_j . Das erste Moment wird Erwartungswert oder Mittelwert genannt, das zweite zentrale Moment ist die Varianz.

Für den Fall von gleich wahrscheinlichen diskreten Zufallsgrößen $(x_1 \dots x_N)$ vereinfachen sich die Kenngrößen. Dabei muss man beachten, dass bei einer endlichen Zahl N von Messwerten nur Schätzungen der Statistik vorliegen. Dieser Tatsache wird im folgenden formal durch Schreibweisen wie $\zeta \approx \chi$ Rechnung getragen, wobei ζ den exakten Wert und χ den Schätzwert bezeichnet. Der Mittelwert ist durch

$$\mu \approx \bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N x_j \quad (4.3)$$

und die Varianz durch

$$\sigma^2 \approx s^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^N (x_j - \bar{x})^2 \quad (4.4)$$

definiert. Ist der Mittelwert \bar{x} a priori bekannt (also nicht ebenfalls aus den Messdaten berechnet), so ist in obiger Formel mit $\frac{1}{N}$ zu rechnen, anderenfalls reduziert die Bestimmung des Mittelwerts die Anzahl der Freiheitsgrade um eins. Die Standardabweichung ist die Wurzel der Varianz

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2} \approx \sqrt{s^2} \quad (4.5)$$

und ist ein Mass für die Messgenauigkeit oder Reproduzierbarkeit. Die Standardabweichung des Mittelwerts, auch Standardfehler genannt, berechnet sich nach der Fehlerfortpflanzung (Abschnitt 4.6) zu

$$s_e = \frac{s}{\sqrt{N}} \quad (4.6)$$

und ist folglich die Genauigkeit des Mittelwerts.

Bei Messwerten mit unterschiedlichen Varianzen muss statt des arithmetischen Mittelwerts der gewichtete Mittelwert verwendet werden

$$\bar{x} = \frac{\sum \frac{x_j}{\sigma_j^2}}{\sum \frac{1}{\sigma_j^2}} \quad \text{bzw.} \quad \bar{x} = \frac{\sum w_j x_j}{\sum w_j} \quad (4.7)$$

mit den Gewichtungsfaktoren $w_j = \frac{1}{\sigma_j^2}$. Besitzen alle Messwerte die gleiche Varianz, d. h. es gilt $\sigma_j^2 = \sigma^2$, so reduziert sich der gewichtete Mittelwert auf das arithmetische Mittel (4.3).

Die Unsicherheit im gewichteten Mittelwert oder der Standardfehler berechnet sich nach der Fehlerfortpflanzung (Abschnitt 4.6) zu

$$s_e = \sqrt{\frac{1}{\sum w_j}} \quad (4.8)$$

Das Konfidenzintervall

$$\hat{x} - s_e \cdot t \dots \hat{x} + s_e \cdot t \quad t = f(p, \nu) \quad (4.9)$$

gibt den Bereich um den geschätzten Wert \hat{x} an, in dem mit der Wahrscheinlichkeit p der wahre Wert liegt. Dabei ist t der Wert der Student-t Verteilung (Abschnitt 4.3) für die Wahrscheinlichkeit p und ν Freiheitsgrade.

4.2 Mehrdimensionale Zufallsgrößen

Mehrdimensionale Zufallsgrößen treten bei Problemen mit mehr als einer Zufallsvariable auf. Hier sind zusätzlich die Abhängigkeiten zwischen verschiedenen Zufallsvariablen von Interesse. Die Kovarianz zweier Zufallsgrößen u und v ist zu

$$\sigma_{uv}^2 \approx s_{uv}^2 = \frac{1}{N-1} \sum [(u_i - \bar{u})(v_i - \bar{v})] \quad (4.10)$$

definiert. Der Korrelationskoeffizient berechnet sich aus der Kovarianz und beschreibt die Abhängigkeit der Zufallsvariablen untereinander

$$\rho_{uv} = \frac{\sigma_{uv}^2}{\sigma_u \cdot \sigma_v} \quad -1 \leq \rho_{uv} \leq +1 \quad (4.11)$$

Dabei bedeutet Null keine Anhängigkeit, eins und minus eins direkte Abhängigkeit (d. h. die Zufallsvariablen sind äquivalent) wobei bei minus eins die Zufallsvariablen umgekehrt proportional sind.

Bei mehreren Zufallsvariablen geht man auf die Matrizenschreibweise über und definiert die Kovarianzmatrix

$$C = (\sigma_{jk}^2) \quad (4.12)$$

aus den einzelnen Kovarianzen bzw. Varianzen.

4.3 Verteilungsfunktionen

Eine der wichtigsten Verteilungen ist die Normalverteilung oder Gaußverteilung. Eine Zufallsgröße heißt normalverteilt, wenn sie eine Dichte folgender Gestalt besitzt:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(x-a)^2}{\sigma^2}\right) \quad (4.13)$$

a und σ sind die Parameter der Verteilung. In a liegt sowohl das Maximum als auch das Symmetriezentrum, σ ist der Abstand von diesem Zentrum zu den Wendepunkten. Die normierte und zentrierte Normalverteilung erhält man für $a = 0$ und $\sigma = 1$:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} x^2\right) \quad (4.14)$$

4.4 Jacobi-Matrix und Hessesche Matrix

Die Ableitung eines Spaltenvektors $\vec{f}(\vec{x}) = [f_1(\vec{x}) \ f_2(\vec{x}) \ \dots \ f_m(\vec{x})]^T$, dessen m Komponenten $\{f_i(\vec{x})\}$ reellwertige stetige Funktionen der n Variablen $\{x_j\}$ sind, ist die $m \times n$ -Matrix $J(\vec{x})$ der partiellen Ableitungen $J_{ij} = \partial f_i / \partial x_j$, $i = 1, \dots, m$, $j = 1, \dots, n$:

$$J(\vec{x}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_m}{\partial x_1} & \frac{\partial f_m}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_m}{\partial x_n} \end{bmatrix} \quad (4.15)$$

Die Matrix (4.15) heißt auch die Jacobi-Matrix von $\vec{f}(\vec{x})$ bezüglich \vec{x} . Eine besondere Jacobi-Matrix ist die Vektorableitung des Gradientenvektors $\vec{g}(\vec{x}) = \text{grad} \vec{f}(\vec{x})$. Sie heißt Hessesche Matrix.

Die Hessesche Matrix ist die quadratische $n \times n$ -Matrix der zweiten Ableitungen einer Funktion $\vec{f}(\vec{x})$ nach den n Komponenten des Variablenvektors \vec{x} :

$$H(x) = \nabla^2 \vec{f}(\vec{x}) \quad H_{ij} = \frac{\partial^2 \vec{f}(\vec{x})}{\partial x_i \partial x_j} \quad i, j = 1, \dots, n \quad (4.16)$$

Die Hessesche Matrix wird auch curvature matrix genannt und ist die Inverse der Error-Matrix, die häufig in Literatur zu Optimierungsalgorithmen verwendet wird.

4.5 Näherungen der Hesseschen Matrix

Oftmals verfügt man nur über die ersten partiellen Ableitungen eines Problems, also über die Jacobi-Matrix. Viele statistische Aussagen lassen sich aber nur mit Kenntnis der zweiten partiell-

len Ableitungen, also der Hesseschen Matrix bestimmen. Beim NLS Verfahren (Abschnitt 5.1) löst man Probleme der Art

$$F(\vec{x}) = \frac{1}{2} \sum_m f_i^2(\vec{x}) \quad (4.17)$$

Die Hessesche Matrix der Zielfunktion $F(\vec{x})$ erhält man durch zweimaliges partielles Ableiten

$$\frac{\partial F(\vec{x})}{\partial x_j} = \frac{1}{2} \sum_m 2f_i(\vec{x}) \cdot \frac{\partial f_i(\vec{x})}{\partial x_j} = \sum_m f_i(\vec{x}) \cdot \frac{\partial f_i(\vec{x})}{\partial x_j} \quad (4.18)$$

$$\frac{\partial^2 F(\vec{x})}{\partial x_j \partial x_k} = \sum_m \left[\frac{\partial f_i(\vec{x})}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial f_i(\vec{x})}{\partial x_j} + f_i(\vec{x}) \cdot \frac{\partial^2 f_i(\vec{x})}{\partial x_j \partial x_k} \right] = H_{ij} \quad (4.19)$$

(4.19) besteht aus zwei Teilen: dem Produkt der ersten partiellen Ableitungen sowie den zweiten partiellen Ableitungen. In Matrizenschreibweise kann man obige Gleichung auch darstellen als:

$$H(\vec{x}) = J(\vec{x})^T J(\vec{x}) + \sum_m f_i(\vec{x}) B_i \quad (4.20)$$

Dabei ist $J(\vec{x})$ die $m \times n$ -Jacobi-Matrix und B_i ist die Hessesche Matrix der Teilfunktion $f_i(\vec{x})$. Passt das gewählte Modell gut zu den Daten, so sind die Fehler $f_i(\vec{x})$ klein und man kann die Summe in obiger Gleichung vernachlässigen. Die Hessesche Matrix lässt sich also näherungsweise aus den Produkten der ersten Ableitungen berechnen:

$$H(\vec{x}) \approx J(\vec{x})^T J(\vec{x}) \quad (4.21)$$

4.6 Fehlerfortpflanzung

Die Fehlerfortpflanzung ist anzuwenden bei der Berechnung von Daten aus jeweils fehlerbehafteten Größen, da sich die Fehler ggf. vergrößern bzw. verkleinern können [17, 18]. Dabei ist zwischen statistischen Fehlern (z. B. Rauschen) und systematischen Fehlern (z. B. Spannungsoffset) zu unterscheiden.

4.6.1 statistische Fehler

Die Größen x, y, \dots werden anhand einer Funktion $f(x, y, \dots)$ in eine neue Grösse umgerechnet. Der Fehler dieser neuen Grösse berechnen sich nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz:

$$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 \cdot \Delta^2 x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 \cdot \Delta^2 y + \dots} \quad (4.22)$$

Als Beispiel sei die Auftragung von $\ln(\sigma T)$ genannt, bei der der Fehler von R bzw. σ von einem Fit Programm geliefert wird. Hier ist $f = \ln(\sigma T)$ und damit $\Delta \ln(\sigma T) = \frac{1}{\sigma} \cdot \Delta \sigma$.

Kapitel 5

Optimierung

Unter Optimierung versteht man die Aufgabe, die beste Lösung für ein Problem zu finden [16, 26, 27, 37].

Die Beschreibung eines Optimierungsproblems beginnt mit den Größen die bei der Optimierung verändert werden sollen. Diese Größen heißen Variablen des Problems. Da der Lösungsaufwand mit der Zahl der Variablen ansteigt, sollten nur solche Größen als Variablen verwendet werden, deren Veränderung sich deutlich auf die Lösung auswirken. Größen die keinen oder nur einen geringen Einfluß haben, werden konstant gehalten. Wird das Problem durch n Variablen x_1, x_2, \dots, x_n beschrieben, so kann man diese Größen in einem n -dimensionalen Variablenvektor $\vec{x} = [x_1 x_2 \dots x_n]^T$ zusammenfassen.

Als nächstes muss beschrieben werden, zu welchem Zweck oder mit welchem Ziel die Variablen verändert werden sollen, damit sich eine optimale Lösung des Problems ergibt. Dies kann ein Gütekriterium, eine Fehlersumme oder ein anderes Maß zur Beschreibung des gewünschten Verhaltens sein. Dieses Maß heißt Zielfunktion (engl. objective function) und ist eine reellwertige Funktion $F(\vec{x})$ der n Variablen $\{x_j\}$ bzw. des Variablenvektors \vec{x} . Die Lösung des Optimierungsproblems besteht darin, für die Zielfunktion $F(\vec{x})$ einen minimalen oder maximalen Wert zu finden. Hier wird nur das Minimum behandelt, da die Suche nach einem Maximum durch Umkehr des Vorzeichens zu einer Suche nach dem Minimum wird.

Weiterhin kann bei einem Optimierungsproblem hinzukommen, dass nicht alle Werte der Variablen zulässig sind oder dass bestimmte Zusammenhänge zwischen den Variablen in Form von Nebenbedingungen eingehalten werden müssen. Dies sind die Beschränkungen des Problems (engl. constraints). Die einfachsten Beschränkungen bestehen darin, dass jede Variable einzeln beschränkt ist. So kann die absolute Temperatur oder der elektrische Widerstand keine negativen Werte annehmen: $x_j \geq 0$, oder die Aktivierungsenergie der ionischen Leitfähigkeit kann nur innerhalb einer unteren und einer oberen Grenze variieren: $l_j \leq x_j \leq u_j$. Beschränkungen können auch durch Funktionen der Variablen beschrieben sein. So darf z. B. ein thermisch aktivierter Widerstand keine negativen Werte annehmen.

Ein Problem sollte skaliert optimiert werden. Dabei werden die tatsächlichen Parameter P_j über eine Skalierungsfunktion in die Variablen x_j des Optimierungsproblems umgerechnet. Durch eine Skalierung soll erreicht werden, dass alle Variablen die gleiche Größenordnung haben, üblicherweise $|x_j| \approx 1$. Weiterhin können so numerische Probleme durch stark unterschiedliche Wertebereiche der

Parameter vermieden werden. Die einfachste Skalierung verwendet einen positiven Skalierungsfaktor.

Um nicht für jedes Optimierungsproblem eine eigene Lösungsstrategie entwickeln zu müssen, hat es sich als sinnvoll erwiesen eine standardisierte Formulierung anzustreben. Ein nichtlineares Optimierungsproblem mit linearen und nichtlinearen Beschränkungen kann allgemein wie folgt ausgedrückt werden:

$$\text{minimiere } F(\vec{x}) \text{ bezüglich } \vec{x} \in \mathbb{R}^n \quad \text{mit } l_i \leq c_i(\vec{x}) \leq u_i \quad i = 1, 2, \dots, p \quad (5.1)$$

In dieser Arbeit wird nur das komplizierteste Optimierungsproblem, das Minimieren einer quadratischen Fehlersumme mit nichtlinearen Funktionen und nichtlinearen Beschränkungen, verwendet. Dieses Problem bezeichnet man auch als *nonlinear least squares* oder NLS bzw. als *complex nonlinear least squares* oder CNLS. Letzteres basiert auf komplexwertigen Stützstellen wie etwa Impedanzen. Es kann durch geeignete Umformungen in ein NLS Problem überführt werden. Die Lösung von CNLS Problemen wird in Abschnitt 5.2 näher erläutert.

5.1 NLS Verfahren

Das NLS Verfahren bestimmt die Parameter einer Modellfunktion so, dass die Abweichung zwischen Messung und Modell minimiert wird. Dabei wird angenommen, dass die Messwerte von normalverteilten Störungen überlagert sind. Man definiert die Abweichung zwischen Messung und Modell

$$\Delta y_i = y_i - \hat{y}(u_i) \quad (5.2)$$

mit den Messwerten y_i , $\hat{y}(u_i)$ als Modellfunktion mit geschätzten Parametern \hat{x}_j und $y(x_i)$ als Modellfunktion mit den tatsächlichen Parametern x_j , jeweils an den Stützstellen u_i . Man kann für jeden Wert $x = x_j$ die Wahrscheinlichkeit P_i der Messung y_i angeben, unter der Voraussetzung einer Gaussverteilung der Messungen mit einer Standardabweichung σ_i um den tatsächlichen Wert $y(x_i)$:

$$P_i = \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[\frac{\Delta y_i}{\sigma_i} \right]^2 \right\} \quad (5.3)$$

Die Wahrscheinlichkeit für die Messung von n Werten von y_i ist das Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten P_i :

$$P(x_j) = \prod P_i = \prod \left(\frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \right) \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum \left[\frac{y_i - y(x_i)}{\sigma_i} \right]^2 \right\} \quad (5.4)$$

Analog kann man für die geschätzten Parameter die Wahrscheinlichkeit angeben:

$$P(\hat{x}_j) = \prod P_i = \prod \left(\frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \right) \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum \left[\frac{\Delta y_i}{\sigma_i} \right]^2 \right\} \quad (5.5)$$

Die Methode des Maximum likelihood geht nun von der Annahme aus, dass die Messdaten mit höherer Wahrscheinlichkeit der gewählten Verteilung gehorchen als jeder anderen Verteilung, d. h. dass (5.4) die größte Wahrscheinlichkeit ist, die mit (5.5) erreicht werden kann. Um die Lösung des Problems zu finden, maximiert man (5.5). Der erste Teil von (5.5) ist konstant. Daher kann man

auch die Summe im Exponenten der e-Funktion minimieren. Damit folgt die Definition von χ^2 , der Zielfunktion des NLS Verfahrens:

$$\chi^2 = \sum \left(\frac{\Delta y_i}{\sigma_i} \right)^2 = \sum \frac{1}{\sigma_i^2} (\Delta y_i)^2 \quad (5.6)$$

Nach dieser Definition kann die Varianz σ_i^2 als Gewichtungsfaktor aufgefasst werden. Ist der Fehler einer Stützstelle groß, ist auch die Varianz groß und damit hat dieser Wert ein geringeres Gewicht.

Da für ein Optimierungsproblem die Zahl der Variablen n im Vergleich zur Zahl der Stützstellen m von zentraler Bedeutung ist, definiert man den Freiheitsgrad eines Problems:

$$\nu = m - n \quad (5.7)$$

Für $\nu = 0$ ist das Problem eindeutig lösbar, es existiert meist eine analytische Lösung. Für $\nu > 0$ ist keine eindeutige Lösung angebar, es muss eine Optimierung durchgeführt werden. Je höher der Freiheitsgrad, um so genauer kann ein Problem gelöst werden. Die Zielfunktion χ^2 hängt von der Zahl der Freiheitsgrade ab. Werden Stützstellen zu einem lösbaren Problem hinzugefügt, so wird sich χ^2 erhöhen. Daher definiert man ein reduziertes χ^2

$$\chi_\nu^2 = \frac{\chi^2}{\nu} = \frac{\chi^2}{m - n} \quad (5.8)$$

Bei einer guten Lösung sollte χ_ν^2 nahe Eins liegen, bei einer schlechten darüber.

Hat man eine Lösung eines NLS Problems erhalten, so interessieren die Güte des Fits, die Fehler in den geschätzten Variablen sowie weitere statistische Größen. Eine Vielzahl dieser Aussagen können aus der Kovarianzmatrix berechnet werden (siehe Abschnitt 4.2). Die Kovarianzmatrix C kann wiederum aus der Hesseschen Matrix H der zweiten partiellen Ableitungen (Abschnitt 4.4) an der Lösung berechnet werden:

$$C = \sigma^2 \cdot H^{-1} \quad (5.9)$$

Bei Optimierungsfunktionen, die keine Hessesche Matrix an der Lösung zurückliefern, kann diese durch die Jacobi-Matrix angenähert werden (Abschnitt 4.5):

$$C \approx \sigma^2 \cdot (J^T \cdot J)^{-1} = (\sigma_{jk}^2) \quad (5.10)$$

5.2 CNLS Verfahren

Zu Beginn der Analyse von Impedanzspektren wurde vereinzelt mit dem NLS Verfahren nur der Realteil oder der Imaginärteil der Impedanz verwendet [refs???]. Es zeigte sich allerdings bald, dass dieser Ansatz nur unzufriedenstellende Ergebnisse ermöglicht. Da die Impedanz eine komplexe Größe ist, hat es sich als hilfreich erwiesen, sowohl Real- als auch Imaginärteil in die Optimierung mit einzubeziehen [19].

Das NLS Verfahren minimiert die Zielfunktion (5.6) mit den Messwerten oder Stützstellen y_i und der Modellfunktion $y(x_i)$. Der CNLS Ansatz beruht auf der geeigneten Definition der Modellfunktion unter Einbeziehung der komplexen Impedanz Z . Die Abweichung der gemessenen Impedanz Z von der Modellimpedanz \hat{Z} kann über den Abstand $|Z - \hat{Z}|$ definiert werden (siehe Abschnitt B).

Da die Impedanz stark von der Frequenz und anderen Größen wie z. B. der Temperatur abhängt, kann nur ein zufriedenstellendes Ergebnis erzielt werden, wenn der Abstand gewichtet wird. In [20] sind verschiedene Arten der Gewichtung diskutiert, es soll hier nur auf die relative Gewichtung (engl. modulus weighting) eingegangen werden. Die Modellfunktion oder auch Residuum (engl. residual) $f_i(\vec{x})$ berücksichtigt direkt den Abstand und die relative Gewichtung:

$$f_i(\vec{x}) = \frac{|Z_i - \hat{Z}_i|}{|Z_i|} = \frac{1}{w_i} \cdot |Z_i - \hat{Z}_i| \quad (5.11)$$

Man kann nun das CNLS Problem mit der Zielfunktion $F(\vec{x})$ darstellen:

$$F(\vec{x}) = \frac{1}{2} \cdot \sum_m f_i^2(\vec{x}) = \frac{1}{2} \cdot \sum_m \frac{1}{w_i^2} \cdot |Z_i - \hat{Z}_i|^2 \quad (5.12)$$

Idealerweise sollte der Gewichtungsfaktor w_i von der Qualität der Stützstelle abhängen. Würde man die Varianz σ_i^2 jeder Stützstelle kennen, so müsste $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$ verwendet werden. Gerade bei niedrigen Frequenzen ist eine häufige Wiederholung der Messung für eine Statistik sehr umfangreich. Da die Gewichtungsfaktoren w_i bei relativer Gewichtung aus den gemessenen Impedanzen berechnet werden, muss man annehmen, dass die inversen Varianzen proportional zu den Beträgen der Impedanzen sind [16, 21]. Man setzt also an:

$$w_i = \frac{1}{|Z_i|^2} = \frac{g}{\sigma_i^2} \quad g = \text{konst.} \quad (5.13)$$

Geht man nun davon aus, dass bei einem guten Fit χ_ν^2 ungefähr eins ist (siehe Abschnitt 5.1), so kann die Konstante g berechnet werden, mit der die Varianzen der Messdaten sowie weitere Kenngrößen korrigiert werden müssen. Vergleicht man die Definition (5.12) mit (5.6) so folgt durch Koeffizientenvergleich:

$$g \approx \frac{F(\vec{x})}{\nu} \quad \text{und} \quad \sigma_i^2 \approx 2 \cdot g \cdot |Z_i|^2 \quad (5.14)$$

Die Kovarianzmatrix C kann wie in (5.10) über die Hessesche Matrix H aus der Jacobi-Matrix an der Lösung berechnet werden. Dabei wird die Varianz σ des Problems durch die Konstante g beschrieben [15, 21, 32].

$$C \approx g \cdot (J^T \cdot J)^{-1} = (\sigma_{jk}^2) \quad (5.15)$$

Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.scribner.com/zplot.html>
- [2] <http://powergraphy.com>
- [3] <http://www.mvcnls.de>
- [4] <http://www.nag.co.uk>
- [5] NAG C Library Manual
- [6] Cole, K. S., Cole, R. H., *Dispersion and Absorption in Dielectrics. I. Alternating current characteristics*, Journal of Chemical Physics, **9**, p341-351, (1941)
- [7] Cole, K. S., *Membranes, Ions and impulses*, University of California Press, Berkeley, (1968)
- [8] Fleig, J., *Mikrokontakte an Ionenleitern: Lokale Leitfähigkeiten und Potentialverteilungen*, Tübingen, Diss. 1995, (???)
- [9] Fleig, J., *The grain boundary impedance of random microstructures: numerical simulations and implications for the analysis of experimental data*, Solid State Ionics, **150**, p181-193, (2002)
- [10] Jacobsen, T., Zachau-Christiansen, B., Bay, L., Skaarup, S., *SOFC cathode mechanisms*, in Poulsen, F.W.; Bonanos, N.; Linderroth, S.; Mogensen, M.; Zachau-Christiansen, B. (Ed.): High Temperature Electrochemistry: Ceramics and Metals; Proceedings of the 17th Riso International Symposium on Materials Science, Roskilde, Denmark, p29-40, (1996)
- [11] Jamnik, J., Gaberscek, M., Pejovnik, S., *Interpretation of ac impedance spectroscopy of the anodic passive layer in Li/SOCl₂ batteries*, Electrochimica acta, **35**, p423-426, (1990)
- [12] Fuoss, R. M., Kirkwood, J. G., *Dipole Moments in Polyvinyl Chloride-Diphenyl Systems*, Journal of the American Chemical Society, **63**, p385-394, (1941)
- [13] Tiefenbach, A., *Elektrische Charakterisierung mechanischer Schädigungen in ZrO₂-Keramik*, Karlsruhe, Diss. 1999
- [14] Boukamp, B. A., *Interpretation of an 'inductive loop' in the impedance of an oxygen ion conducting electrolyte/metal electrode system*, Solid State Ionics, **143**, p47-55, (2001)
- [15] Macdonald, J. Ross, Potter, Larry D. Jr., *A flexible procedure for analyzing impedance spectroscopy results: Description and Illustrations*, Solid State Ionics, **23**, p61-79, (1987)
- [16] Bevington, Philip R., *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill, (1969)
- [17] Becker, H., Fortmann, J., Müller, H., *Fehlerrechnung*, (1991)
- [18] Blüm, Peter, *Einführung zur Fehlerrechnung im Praktikum*, Karlsruhe, (2002)
- [19] Macdonald, J. Ross, Garber, J. A., *Analysis of Impedance and Admittance Data for Solids and Liquids*, Journal of the Electrochemical Society, **124**, p1022-1030, (1977)
- [20] Zoltowski, P., *The Error Function for Fitting of Models to Immittance Data*, Journal of Electroanalytical Chemistry, **178**, p11-19, (1984)
- [21] Boukamp, B. A., *A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems*, Solid State Ionics, **20**[1], p31-44, (1986)

- [22] Boukamp, B. A., *EQUIVCRT Users Manual V 3.96*, (1989)
- [23] Bronstein, I. N., Semendjajew, K. A., *Taschenbuch der Mathematik*, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart, Leipzig, (1991)
- [24] Brug, G. J., van den Eeden, A. L. G., Sluyters-Rehbach, M., Sluyters, J. H., *The Analysis of Electrode Impedances Complicated by the presence of a Constant Phase Element*, Journal of Electroanalytical Chemistry, **176**, p275-295, (1984)
- [25] Dygas, J. R., Pietruczuk, K., Bogusz, W., Krok, F., *Joint least-squares analysis of a set of impedance spectra*, Electrochimica acta, **47**[13], p2303-2310, (2002)
- [26] Fletcher, R., *Practical Methods of Optimization*, John Wiley & Sons, (1987)
- [27] Gill, P. E., Murray, W., Wright, M. H., *Practical optimization*, Academic Press, London, UK, (1981)
- [28] Levenberg, Kenneth, *A method for the solution of certain non-linear problems in least squares*, Quarterly of Applied Mathematics, **2**, p164-168, (1944)
- [29] Levie, de R., *The Influence of Surface Roughness of Solid Electrodes on Electrochemical Measurements*, Electrochimica acta, **10**, p113-130, (1965)
- [30] Macdonald, J. Ross, Schoonman, J., Leenen, A. P., *The applicability and power of complex nonlinear least squares for the analysis of impedance and admittance data*, Journal of Electroanalytical Chemistry, **131**, p77-95, (1982)
- [31] Macdonald, J. Ross, *Impedance Spectroscopy*, Wiley & Sons, Inc., (1987)
- [32] Macdonald, J. Ross, *LEVM Manual V 7.11*, (1999)
- [33] Marquardt, D. W., *An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters*, Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics, **11**, p431-441, (1963)
- [34] More, Jorge J., *The Levenberg-Marquardt algorithm: implementation and theory*, in Watson, G. A. (Ed.): Numerical Analysis, Springer-Verlag, Dundee, p105-116, (1977)
- [35] Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., Flannery, B. P., *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press, (1992)
- [36] Schichlein, H., *Experimentelle Modellbildung für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*, Karlsruhe, Diss. 2003
- [37] Stehle, W., *Allgemeine Optimierungsverfahren*, Karlsruhe, (2000)
- [38] Zoltowski, P., *An immitance study of the mechanism of hydrogen reactions on a tungsten carbide electrode : Part II. Analysis in terms of a non-linear model*, Journal of Electroanalytical Chemistry, **260**, p287-301, (1989)
- [39] Zoltowski, P., *A new approach to measurement modelling in electrochemical impedance spectroscopy*, Journal of Electroanalytical Chemistry, **375**, p45-57, (1994)

Anhang A

Geometrie zum RQ-Element

Teilweise aus [31, S. 17], teilweise selbst berechnet (Flächen, Achsenabschnitte).

Für analytische Betrachtungen der Impedanz eines RQ-Elements benötigt geometrische Daten in der Ortskurvendarstellung. Ein unter die reelle Achse verschobener Halbkreis ist in Bild A.1 mit den verwendeten Größen gezeigt. Um die Fläche des verschobenen Halbkreises analytisch aus den

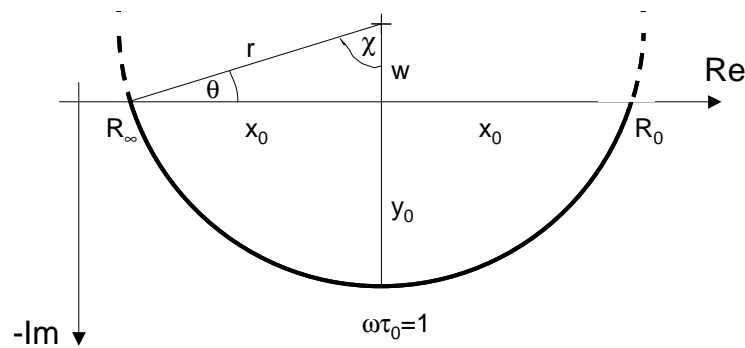


Bild A.1: Skizze zur Geometrie eines RQ-Elements in Ortskurvendarstellung

Daten eines RQ-Elements zu berechnen benötigt man den Winkel χ , den Radius r sowie x_0 und y_0 . Es gelten folgende Formeln nach [31, S. 17]:

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{\pi}{2} - \chi = \frac{\pi}{2}(1 - n) & \chi &= \frac{\pi}{2} \cdot n \\ y_0 &= x_0 \cdot \tan \frac{\chi}{2} & w &= x_0 \cdot \tan \theta \\ r &= y_0 + w = \frac{x_0^2 + y_0^2}{2 \cdot y_0} \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Die Fläche eines Kreissegments berechnet sich aus der Differenz des zugehörigen Kreissektors mit dem Winkel 2χ und der doppelten Fläche des in Bild A.1 oberhalb der reellen Achse gelegenen Dreiecks.

$$A_{RQ} = A_{\text{Sektor}} - A_{\Delta} = \frac{2\chi}{2\pi} \cdot \pi r^2 - 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot x_0 \cdot w = \frac{\pi}{2} \cdot n \cdot r^2 - x_0^2 \cdot \tan \left[\frac{\pi}{2}(1 - n) \right] \quad (\text{A.2})$$

Nun muss man aus den Daten eines RQ-Elements die Größen x_0 und y_0 berechnen. Nach Bild A.1 sind das die Koordinaten des Scheitelpunkts bei $\omega\tau_0 = 1$. Berechnet man (3.3) für diese Stelle, so folgt mit $j^n = \cos n\frac{\pi}{2} + j \cdot \sin n\frac{\pi}{2}$:

$$\begin{aligned} Z_{RQ}(\omega = \frac{1}{\tau_0}) &= \frac{R}{1+j^n} = \frac{R}{(1+\cos n\frac{\pi}{2}) + j \cdot \sin n\frac{\pi}{2}} = \frac{R(1+\cos n\frac{\pi}{2} - j \cdot \sin n\frac{\pi}{2})}{(1+\cos n\frac{\pi}{2})^2 + \sin^2 n\frac{\pi}{2}} \\ &= \frac{\frac{1}{2} \cdot R(1+\cos n\frac{\pi}{2} - j \cdot \sin n\frac{\pi}{2})}{1+\cos n\frac{\pi}{2}} = \frac{R}{2} - j \cdot \frac{\frac{R}{2} \cdot \sin n\frac{\pi}{2}}{1+\cos n\frac{\pi}{2}} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

$$\Rightarrow x_0 = \frac{R}{2} \quad y_0 = \frac{\frac{R}{2} \cdot \sin n\frac{\pi}{2}}{1+\cos n\frac{\pi}{2}} \quad (\text{A.4})$$

Für ein RC-Element gilt analog:

$$x_0 = \frac{R}{2} \quad y_0 = \frac{R}{2} \quad A_{RC} = \frac{\pi}{2} \cdot x_0^2 \quad (\text{A.5})$$

Anhang B

Komplexe Arithmetik

Der Betrag einer komplexen Zahl Z

$$|Z| = |re + j \cdot im| = \sqrt{re^2 + im^2} \quad (\text{B.1})$$

Abstand zweier komplexer Zahlen

$$|Z - W| = |(re1 + j \cdot im1) - (re2 + j \cdot im2)| \quad (\text{B.2})$$

$$= |(re1 - re2) + j(im1 - im2)| = \sqrt{(re1 - re2)^2 + (im1 - im2)^2} \quad (\text{B.3})$$

Reelle Potenz einer komplexen Zahl Z

$$Z^n = (re + j \cdot im)^n = |Z|^n \cdot e^{jn\phi} = |Z|^n \cdot [\cos(n \cdot \phi) + j \cdot \sin(n \cdot \phi)] \quad \phi = \arctan\left(\frac{im}{re}\right) \quad (\text{B.4})$$

für die reelle Potenz einer rein imaginären Zahl gilt:

$$(j \cdot im)^n = im^n \cdot \left[\cos\left(n \cdot \frac{\pi}{2}\right) + j \cdot \sin\left(n \cdot \frac{\pi}{2}\right) \right] \quad (\text{B.5})$$