

RESONANTE SENSOREN

Habilitationsschrift

von Dr. rer. nat. Ralf Lucklum

geb. am 16.12.1953

in Magdeburg

zur Verleihung des akademischen Grades

**Doktor rerum naturalium habilitatus
(Dr. rer. nat. habil.)**

genehmigt von der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg am 23.07.2002

Gutachter:

Prof. Dr. P. Hauptmann, Magdeburg
Prof. Dr.-Ing. H.-D. Liess, München
Prof. Dr. F.L. Dickert, Wien

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mikro- und Sensorsysteme der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.

Ich möchte mich zuerst bei Herrn Professor Peter Hauptmann bedanken, der die Arbeiten initiiert und in effektiver Weise gefördert hat. Besonders dankbar bin ich Peter Hauptmann für die Freiräume, die er mir in den vielen Jahren unserer gemeinsamen Arbeit ermöglichte.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern des Instituts für Mikro- und Sensorsysteme, die mich in allen Belangen der täglichen Arbeit stets unterstützt haben. Stellvertretend für alle möchte ich hier nur meinen langjährigen Kollegen Dr. Frank Eichelbaum namentlich erwähnen.

Besonderer Dank gilt auch meinen ehemaligen Mitstreitern Prof. Bernd Henning, Dr. Carsten Behling, Dr. Ralf Borngräber sowie Dr. Jörg Auge, Prof. Jens Hartmann, Dr. Steffen Rösler, Dr. Alf Püttmer und Dipl.-Phys. Stefan Schranz für die produktive Arbeitsatmosphäre und die vielen wissenschaftlichen Diskussionen, bei denen sie unerlässliche Partner waren.

Weiterhin gilt mein besonderer Dank meinen Fachkollegen im Ausland, in erster Linie Dr. Stephen J. Martin und Dr. Richard W. Cernosek von den Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, Prof. Michael D. Ward von der University of Minneapolis, MN, Dr. Glen McHale von der Nottingham Trent University und Prof. A. Robert Hillman von der University of Leicester sowie Prof. Peter A. Payne vom UMIST.

Schließlich möchte ich meiner frühen Förderer, Prof. Wolfgang Göpel von der Universität Tübingen und Prof. Henry Guckel von der University of Wisconsin, Madison gedenken, die entscheidenden Einfluß auf meinen wissenschaftlichen Werdegang genommen haben.

Abschließend danke ich meiner Familie für ihr Verständnis und die Geduld, ohne die meine bisherige wissenschaftliche Tätigkeit nicht möglich gewesen wäre.

Kurzfassung

Akustische Sensoren, Ultraschallsensoren und mikromechanische resonante Sensoren sind die wichtigsten Vertreter resonanter Sensoren. Ihnen ist gemeinsam, daß die zu messende Größe die Ausbreitung einer mechanischen oder akustischen Welle im Sensor oder im zu untersuchenden Medium beeinflusst. Veränderungen in der Geometrie des Sensors oder der Ausbreitungsbedingungen der Welle spiegeln sich in einer Veränderung der Resonanzfrequenz des Sensors wider. Daneben können die Schwingungsamplitude des Resonators bzw. die Dämpfung der Welle ausgewertet werden.

Resonante Sensoren finden als Sensor für physikalische Größen sowie als chemische Sensor Anwendung. Mikromechanische resonante Sensoren werden hauptsächlich zur Messung von Temperatur und Kraft sowie der verwandten Größen Druck und Beschleunigung eingesetzt. Ihr Potential als hochempfindliche chemische Detektoren ist noch nicht ausgelotet. Ultraschallsensoren haben sich in der Prozeßmeßtechnik ein anspruchsvolles Anwendungsgebiet erschlossen. Akustische Mikrosensoren haben ihre größte Bedeutung als chemische und Biosensoren erlangt. Zu diesem Zweck werden sie üblicherweise mit einem chemisch sensitiven Material beschichtet. Besonders attraktiv sind solche akustischen Sensoren, die in flüssiger Umgebung arbeiten, wie beispielsweise die Quarzmikrowaage.

Die Arbeitsweise von Quarzkristall – Resonanzsensoren wird stellvertretend für die akustischen Mikrosensoren analysiert. Die Massesensitivität ist nur eine spezielle Form einer allgemeingültigen Sensitivität akustischer Sensoren gegenüber der akustischen Impedanz, die an ihrer Oberfläche wirkt. Sie kann durch das eindimensionale *Transmission-Line*-Modell beschrieben werden. Es wird gezeigt, daß Schichten mit viskoelastischen Eigenschaften neben der durch Masseanreicherung verursachten Frequenzverschiebung zusätzliche Beiträge zum Sensorsignal durch die Phasenverschiebung der akustischen Welle in der Schicht generieren. Als spezifisches Ergebnis kann ein experimentell zugänglicher Parameter abgeleitet werden, mit dem die Einhaltung der Gültigkeitsgrenzen des traditionellen Mikrowaage-Prinzips überprüft werden kann.

Das *Acoustic-Load*-Konzept stellt den direkten Zusammenhang zwischen der akustischen Last und der Verschiebung der Resonanzfrequenz des Sensors und der Änderung des dynamischen Widerstands im Ersatzschaltkreis des Verbundschwingers her. Diese beiden Größen werden von modernen Oszillatoren oder von anderer geeigneter Sensorinterfaceelektronik erfaßt.

Quarzkristall – Sensoren können im nicht-gravimetrischen Regime zur Bestimmung der Materialeigenschaften dünner viskoelastischer Filme genutzt werden. Eine schnelle Berechnungsmethode erlaubt die Ermittlung des komplexen Schermoduls. Allein durch Messung der Frequenzverschiebung und Widerstandsänderung können auch mit Materialeigenschaften zusammenhängende Phänomene wie Phasenumwandlungen beobachtet werden.

Besonders bei Biosensorenanwendungen können Grenzflächenphänomene die Sensorantwort wesentlich beeinflussen. Solche Effekte werden vom *Acoustic-Load*-Konzept zunächst nicht berücksichtigt. In einer generalisierten Form der akustischen Last können sowohl Grenzflächeneffekte als auch nicht-ideale akustische Schichteigenschaften partiell eingearbeitet werden.

Die Ausarbeitung der physikalischen Hintergründe der generalisierten Größen in der Gleichung der akustischen Last sowie eine Reihe ingenieurtechnischer Aspekte der Sensorherstellung und des Sensordesigns und die Integration in Sensorsysteme sind die Herausforderungen zukünftiger Entwicklungen akustischer Mikrosensoren.

Abstract

Acoustic-wave sensors, ultrasonic sensors and resonant micro-mechanical sensors are the most important sensors based on a resonant principle. The common background of these sensors is the perturbation of the mechanical or acoustic wave propagation in the sensor or in the media of interest by the measurand. Changes in geometry or wave propagation parameters cause a change in the resonant frequency or vibrational amplitude of the sensor or a damping or delay of the traveling wave.

Resonant sensors have been applied as physical and chemical sensors. Micro-mechanical resonators mostly work as temperature, force, pressure or acceleration sensors. Their potential as very sensitive chemical transducers has not yet been completely realized. Ultrasonic sensors have entered the challenging field of process control in chemistry and biotechnology. Acoustic-wave micro-sensors enjoy an increasing interest as chemical and biosensors. For that purpose the acoustic device is usually covered with a chemically sensitive film. Of significant interest are those sensors which can be applied in a liquid environment, such as the quartz crystal microbalance.

The transduction mechanism of the quartz crystal resonators is examined, and its response is illustrative of that for all acoustic-wave-based sensors. Working as a microbalance is just a specific form of the sensitivity to the more general acoustic impedance acting at the device surface. The acoustic load and its influence on the electrical sensor response can be modeled with the one-dimensional transmission-line model. It can be used to analyze the effect of viscoelastic coatings on wave propagation and hence its contributions to the sensor response. As a specific result, limits of the traditional microbalance have been derived, which can be verified with experimental data.

The acoustic-load concept directly relates the overall acoustic impedance to the frequency shift and the change of the motional resistance of the equivalent circuit of the composite resonator. These two values are accessible with modern oscillators or other sensor interface electronics solutions.

Quartz crystal resonator sensors working in the non-gravimetric regime have been also be exploited to examine the material properties of thin films. A fast computational method allows the determination of the film shear modulus. Related phenomena, such as phase transitions can be easily monitored by measuring frequency shift and motional resistance change.

In biosensor applications interfacial phenomena may arise and significantly influence the sensor response. They are not covered by the transmission-line model in its basic form. A generalized form of the acoustic load opens a way to partly include interfacial effects and non-ideal bulk properties of the films.

The physical background of the generalized values in the acoustic load equation along with engineering aspects of sensor fabrication and sensor design and integration into micro-systems are the most challenging issues for future development of acoustic-wave sensors.

Inhalt

1.	Einführung	1
2.	Mikromechanische resonante Sensoren	5
3.	Ultraschallsensoren für die Prozeßmeßtechnik	6
4.	Akustische Mikrosensoren	8
4.1.	Arten akustischer Mikrosensoren	8
4.2.	Anwendungen akustischer Sensoren	12
4.2.1.	Physikalische Sensoren	12
4.2.2.	Chemische und biologische Sensoren	14
4.3.	Gravimetrische und nicht-gravimetrische QCR – Sensoren	18
4.4.	Viskoelastische Schichten	19
4.5.	Das <i>Transmission-Line</i> -Modell	23
4.6.	Das modifizierte Butterworth-Van Dyke Modell	29
4.7.	Das <i>Acoustic-Load</i> -Konzept	30
4.8.	Viskoelastische Beiträge	33
4.9.	Scherparameterbestimmung	40
4.10.	QCR – Sensoren als Monitor für Grenzflächenphänomene	46
4.11.	Die generalisierte akustische Last	48
5.	Ausblick	51
	Literatur	55

1. Einführung

Der moderne Mensch ist im Informationszeitalter mit zwei Welten konfrontiert, der natürlichen, analogen Umwelt und der digitalen Welt der modernen elektronischen Geräte. Meßgeräte und Sensoren sowie Aktuatoren und Displays stellen in der Technik die Verbindung zwischen diesen Welten her. Die Fortschritte auf dem Gebiet der elektronischen Geräte, insbesondere bei Computern, sind immens. Wichtige Voraussetzung dafür war die enorme Entwicklung auf dem Gebiet der Halbleitertechnologie in den letzten Jahrzehnten. Die Fortschritte bei Sensoren, den "Sinnesorganen" der digitalen Welt, sind ebenfalls bemerkenswert. Dennoch gibt es auf diesem Gebiet einen beträchtlichen Nachholbedarf. Dies ist nicht verwunderlich. Die Anzahl der zu messenden physikalischen Größen kann mit einhundert beziffert werden. Die Zahl der chemischen und biologischen Substanzen wird nach Millionen gezählt. Diese Zahlen deuten bereits die Vielfalt der meßtechnischen Problemstellungen an. Die Zahl der technisch, umweltpolitisch, medizinisch-pharmazeutisch oder anderweitig relevanten Meßaufgaben wächst kontinuierlich und soll immer mehr mit Sensoren anstelle von komplizierten Meßgeräten gelöst werden.

Die Problematik wird ebenso durch die Variationsbreite der Eingangsgrößen dokumentiert, die einen Bereich von vielen Größenordnungen umfassen kann. Sensoren müssen beispielsweise Substanzen mit einer Konzentration sowohl im %-Bereich als auch im ppb-Bereich (10^{-9}) detektieren. Dazu kommt die Vielfalt der Bedingungen, unter denen eine oder mehrere Größen gemessen werden müssen. Die Messung des O_2 -Gehaltes der Luft, eines Abgases oder des Blutes sind beispielsweise kaum miteinander vergleichbare Aufgaben.

Es liegt auf der Hand, daß es weder *den* Sensor, noch *das* Sensorprinzip, weder *das* Sensormaterial noch *die* Fertigungstechnologie geben kann. Die Entwicklungsziele auf dem Gebiet der Sensorik lassen sich nicht auf ein "*schneller, kleiner, leistungsärmer*" reduzieren. Die Sensorik ist mehr als andere Fachgebiete interdisziplinär. Physik, Chemie, Biologie, Materialwissenschaften und Fertigungstechnologie haben einen maßgeblichen Einfluß auf die Sensorentwicklung und sind gleichzeitig wichtiger Bestandteil. Es ist somit kein Wunder, daß insbesondere die Fortschritte in der Halbleitertechnologie und Materialwissenschaft maßgeblich die jüngste Entwicklung bei Sensoren kennzeichnen.

Berücksichtigt man die allgemein akzeptierte Eigenschaft von Sensoren, ein elektrisches Ausgangssignal zu liefern, das die Information über die Meßgröße bzw. deren Änderung trägt, wird offensichtlich, daß mit einer direkten Wandlung der Meßgröße in ein elektrisches Signal nur ein Bruchteil der Meßaufgaben gelöst werden kann. In der Regel beinhaltet das Sensorprinzip eine mehrstufige Wandlung der Eingangsgröße in das Ausgangssignal. Allgemein ausgedrückt bewirken eine oder mehrere Größen unter Ausnutzung bestimmter Materialeigenschaften und eines bestimmten Aufbaus des Sensors die Änderung einer oder mehrerer charakteristischer Größen des Sensors innerhalb der Wandlungskette. Am Anfang der Kette steht die zu messende Größe, am Ende das elektrische Ausgangssignal.

Eine solche charakteristische Größe ist die Eigenfrequenz eines schwingfähigen Elements bzw. die Frequenz einer Welle. Sensoren, die maßgeblich die (Eigen)frequenz bzw. deren Änderung auswerten, werden resonante Sensoren genannt. Sie bilden die zu messende Größe als eine Verschiebung in der Resonanzfrequenz des Sensors ab. Auch wenn es streng genommen inkonsequent ist, sollen rein elektrische Schwingkreise hier außer Acht gelassen werden.

Das Ausgangssignal "Frequenz" ist eine analoge Größe, bietet aber im Vergleich zu anderen analogen Größen eine Reihe von Vorteilen. Eine Frequenz kann durch einfaches Auszählen der Schwingungen pro Zeiteinheit leicht digitalisiert werden und bietet damit den direkten Zugang zur modernen digitalen Signalverarbeitung. Die Messung der Frequenz geht direkt

auf die Messung der Basisgröße Zeit zurück und kann mit extrem hoher Auflösung erfolgen. Es entstehen keine Verluste in der Auflösung bei Wandlung z. B. eines mechanischen in das elektrische Signal. Die Übertragungssicherheit eines frequenzanalogen Signals vom Sensor zur Elektronik ist deutlich höher, und es ist unempfindlich gegen Schwankungen der Signalamplitude, Driften im Bezugspotential, Bias usw. Diese Eigenschaften des Ausgangssignals rechtfertigen das Attribut quasidigital zur Charakterisierung des resonanten Prinzips. Dazu kommen geringe Alterung, einfache galvanische Trennung, geringer Aufwand beim Multiplexing, die Möglichkeit der Betriebsspannungszuführung über die Signalkabel oder der direkte Zugang zur telemetrischen Signalübertragung.

Die Eigenfrequenz des Sensors ist die wichtigste, aber nicht die einzig mögliche Meßgröße resonanter Sensoren. Amplitude, Phasenlage, Signalform, Dämpfung sind weitere auswertbare Kenngrößen. Diese weisen aber nicht mehr alle Vorzüge des frequenzanalogen Signals auf. Sie tragen in der Regel andere Informationen über das Meßsystem als die Frequenz. Insbesondere bei komplexen Meßsystemen bieten diese Größen mehr als nur Zusatzinformationen oder eine Erhöhung der Redundanz. Deshalb gewinnen sie zunehmend an Bedeutung.

Ein Resonator ist durch eine sich ausbreitende Welle und eine geometrisch begrenzte Struktur in der Weise charakterisiert, daß eine stehende Welle entsteht, deren Frequenz gleichzeitig durch die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle und die geometrische Dimension der Struktur bestimmt ist. Im Falle von piezoelektrischen Resonatoren ist die Welle entweder eine Volumenwelle, die sich durch das Innere des piezoelektrischen Materials ausbreitet, oder eine Oberflächenwelle, die sich an der Oberfläche des piezoelektrischen Materials ausbreitet. Bei Volumenwellen-Resonatoren ist die Begrenzungsebene durch die Substratoberfläche gegeben, bei Oberflächenwellen-Resonatoren typischerweise durch sogenannte Fabry-Perot Reflektoren, die auf die Oberfläche aufgebracht werden, an der sich die Welle ausbreitet. Die Beeinflussung der Resonanzfrequenz kann demzufolge grundsätzlich nur auf zwei Wegen geschehen, die Veränderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle oder eine Veränderung der Begrenzung der Struktur, im einfachsten Fall der Geometrie der Struktur.

Die Nutzung von Resonatoren ist nicht das einzige Prinzip, um Sensoren mit frequenzanalogem Sensorausgangssignal zu realisieren. Eine weitere Möglichkeit beruht auf der Nutzung der Laufzeit der Welle zwischen einem Sender und einem Empfänger. Es wird ein Schleifenoszillator in der Weise aufgebaut, daß der Empfänger über einen Verstärker zum Ausgleich von Streckenverlusten mit dem Sender rückgekoppelt wird. Die Resonanzfrequenz des Oszillators wird durch die Signallaufzeit bestimmt. Die Beeinflussung der Resonanzfrequenz erfolgt also indirekt. Der Aufbau eines Schleifenoszillators ist nicht zwingend erforderlich. Es besteht die Möglichkeit einer direkten Digitalisierung des Sensorsignals, indem Auslösung des Signals und Empfang des Signals mit dem Auslösen und dem Stop eines Zählers direkt verknüpft wird. Wie im Falle eines Resonators können in beiden Realisierungsformen Zusatzinformationen, insbesondere die Dämpfung der Welle während des Passierens der Laufzeitstrecke, gewonnen werden.

Resonante Sensoren können nach verschiedenen Kriterien unterteilt werden, die Grenzen zwischen ihnen sind jedoch nicht scharf. Technische Bedeutung haben mikromechanische resonante Sensoren, akustische (Mikro)-Sensoren und Ultraschall-Sensoren erlangt. Im Sinne einer sprachlichen Trennung soll ohne Anspruch auf Allgemeingültigkeit im weiteren Text folgende begriffliche Unterteilung vorgenommen werden. Mit Sensor wird der komplette, funktionalisierte Sensor verstanden. Als Wandler soll jener Teil des Sensors bezeichnet werden, der innerhalb der Signalwandlungskette einen charakteristischen Wandlungsschritt, also die Wandlung einer physikalischen/chemischen/biologischen Größe in eine andere, üblicherweise physikalische Größe durchführt. Ein Sensor kann demzufolge mehrere Wandler

besitzen. Eine Funktionsschicht ändert auf Grund der Einwirkung der Meßgröße ihre extrinsischen oder intrinsischen Eigenschaften. Sie ist in der Regel gleichzeitig der erste Wandler in der Signalkette. Bei resonanten Sensoren werden die Eigenschaftsänderungen durch eine sich in der Funktionsschicht ausbreitenden Welle oder einen resonanten Wandler detektiert. Der Teil des Sensors, der durch eine Funktionsschicht seine charakteristischen sensitiven Eigenschaften erhält, ansonsten aber funktionsfähig ist, soll als Grundelement bezeichnet werden. Unter bestimmten Umständen kann der komplette Sensor weitere Schichten aufweisen, z. B. zur Konfektionierung des Grundelements oder zum Schutz der Funktionsschicht. Diese Schichten sollen nicht sensitiv sein. Sind zur Erledigung der Meßaufgabe neben dem Sensor weitere eigenständige Komponenten unabdingbar und wesentlich, wird der Begriff Sensorsystem verwendet. Werden mehrere, in der Regel gleichartige Sensoren zur Erhöhung der Selektivität eingesetzt, wird der Begriff Sensorarray gewählt.

Beim mikromechanischen resonanten Sensor wirkt die Meßgröße direkt oder vermittelt durch ein weiteres Wandlerelement auf den resonant arbeitenden Wandler ein. Mikromechanische Sensoren nutzen in der Regel die vorzüglichen mechanischen Eigenschaften des Siliziums sowie die hervorragenden technologischen Möglichkeiten seiner Bearbeitung, insbesondere die präzise Fertigung dreidimensionaler Strukturen.

Gemeinsame Grundlage der akustischen (Mikro)-Sensoren und der Ultraschallsensoren ist die Beeinflussung der Ausbreitung einer akustischen Welle mittelbar oder unmittelbar durch die Meßgröße. Die akustische Welle trägt somit die Information über die zu messende Größe. Änderungen in der Ausbreitungsgeschwindigkeit und der Amplitude oder eine Phasenverschiebung oder Laufzeitveränderungen der akustischen Welle werden als Zeichen veränderter akustischer Eigenschaften des Sensors bzw. des Mediums, in der sich die Welle ausbreitet, bewertet. Die Sensoren erzeugen und empfangen die akustische Welle, sie sind damit aktive Sensoren oder in gewisser Weise gleichzeitig Aktuator und Sensor. Mikrophone im weitesten Sinne sollen hier nicht betrachtet werden. In den meisten chemisch/biologischen Anwendungen erzeugt die Meßgröße eine Änderung der Ausbreitungsparameter der akustischen Welle im zu untersuchenden Medium selbst oder in einer Funktionsschicht, die ihrerseits mit dem zu untersuchenden Medium wechselwirkt. Bei Anwendungen als physikalischer Sensor verursacht die zu messende Größe eine Veränderung der Ausbreitungsbedingungen allein im elektroakustischen Grundelement.

Unter Ultraschall-Sensoren sollen solche Systeme verstanden werden, wo ein resonanter, üblicherweise elektroakustischer Wandler einen zeitlich begrenzten akustische Wellenzug (engl. *burst*) erzeugt (Sender), der in das Volumen eines an den Sensor angrenzenden Mediums abgestrahlt wird. Die akustische Welle breitet sich im Medium aus und wird von einem weiteren resonanten Wandler empfangen (Empfänger). Sender und Empfänger können derselbe Wandler sein, wenn die akustische Welle in geeigneter Weise reflektiert wird, z. B. durch einen Reflektor oder durch im Medium vorhandene Störungen.

Als akustische (Mikro)-Sensoren, besser trifft die englische Bezeichnung *acoustic wave (micro)sensors* zu, sollen solche Sensoren bezeichnet werden, bei denen für den Sensoreffekt entscheidend ist, daß in der Regel ein piezoelektrischer Wandler eine kontinuierliche akustische Welle generiert, die sich im Sensor, also im akustischen Grundelement und in der Funktionsschicht, und ggf. in einer Schicht des angrenzenden Mediums nahe der Sensoroberfläche ausbreitet. Die wichtigsten Vertreter sind die Quarzkristall-Resonanzsensoren und die Oberflächenwellensensoren sowie deren Verwandte.

Kernpunkt der folgenden Zusammenstellung sind Arbeiten des Autors zu resonanten Sensoren. Der Schwerpunkt liegt auf dem Gebiet der akustischen Mikrosensoren,

insbesondere bei den Quarzkristall-Resonanzsensoren, während die Gebiete mikromechanische und Ultraschallsensoren nur kurz angerissen werden. **Fett** markierte Literaturstellen weisen auf Veröffentlichungen des Autors hin, die als weiterführende Literatur besonders empfohlen werden.¹ *Kursiv* markierte Literaturstellen weisen auf andere Veröffentlichungen des Autors hin. Zur Einordnung der Arbeiten wird das Fachgebiet zusammenfaßt. Literaturhinweise auf Arbeiten anderer Autoren konzentrieren sich auf solche, die erst kürzlich veröffentlicht wurden. Außerdem sollen Arbeiten gewürdigt werden, die maßgeblich das Gebiet beeinflußt haben.

¹ Aus verschiedenen Gründen sind in den Publikationen unterschiedliche Indizierungen der physikalischen Größen gewählt worden, sie müssen nicht mit denen in diesem Text verwendeten identisch sein.

2. Mikromechanische resonante Sensoren

Mikromechanische resonante Sensoren basieren auf dem Stimmgabelprinzip. Das resonante Element kann einseitig oder zweiseitig eingespannt sein. Mikromechanische Resonatoren können in einem weiten Frequenzbereich bis in den MHz-Bereich mit sehr hoher Güte und reproduzierbarer Eigenfrequenz gefertigt werden. Je nach Bauart kann ein mikromechanischer resonanter Sensor in verschiedenen Moden schwingen. Üblicherweise wird ein bestimmter Mode selektiert. Die Geometrie des Resonators und seine Einspannung müssen dazu so gewählt werden, daß unerwünschte Schwingungsmoden inklusive ihrer Harmonischen unterdrückt werden oder eine Frequenz besitzen, die genügend weit von der genutzten Resonanzfrequenz entfernt ist. Einkristallines Material wie vorzugsweise Silizium hat den Vorteil geringer mechanischer Verluste. Die Reproduzierbarkeit der Sensorparameter wird nahezu ausschließlich durch die Fertigungstoleranzen bei der Formgebung der schwingenden Struktur bestimmt. Die mittels Oberflächenmikromechanik hergestellten resonanten Elemente basieren vorzugsweise auf Polysilizium. Die technologischen Möglichkeiten zur Herstellung geeigneter Sensoren sind vielfältiger und haben eine größere Kompatibilität zu den Standardprozessen der Halbleitertechnologie. Die intrinsischen Verluste des polykristallinen Materials sind klein genug, um Gütefaktoren über 20 000 zu realisieren.

Für die Anwendung mikromechanischer Resonatoren als Sensor ist die Kopplung zur Umgebung und die Beeinflussung des Schwingverhaltens entscheidend. Neben der gewünschten Beeinflussung der Resonanzfrequenz durch die zu messende Größe muß die Querempfindlichkeit zu anderen physikalischen Größen wie die Temperatur sowie die unerwünschte Veränderung anderer Parameter, insbesondere die Güte des Resonators, optimiert werden. Ein grundsätzliches Limit der Miniaturisierung entsteht durch die vergleichsweise geringe mechanische Energie, die mit abnehmenden Dimensionen in die Größenordnung der thermischen Energie gelangt, so daß ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis zunehmend schwerer zu erreichen ist /1/. Anregung und Detektion erfolgen elektrostatisch, magnetisch, piezoresistiv, piezoelektrisch, thermisch oder optisch. Dazu werden die Resonatoren durch geeignete Schichten modifiziert.

Die breiteste Anwendung haben mikromechanische resonante Sensoren zur Messung physikalischer Größen, vor allen als Kraft-, Beschleunigungs- und Drucksensoren gefunden. Diesen Anwendungen ist gemeinsam, daß der Resonator aktiv schwingt und die zu messende Größe die Resonanzfrequenz verändert.

Mikromechanische resonante Sensoren können auch fremdangeregt und somit zur Detektion von Fremdschwingungen eingesetzt werden. Der Vorteil besteht in der Resonatoren eignen Signalüberhöhung, sobald erregende und Eigenfrequenz übereinstimmen. Resonanzsensoren reagieren dann wesentlich empfindlicher als breitbandige Beschleunigungssensoren. Ihr Einsatz ist nur dort sinnvoll, wo sich bestimmte zu überwachende Zustände durch mechanische Schwingungen mit definierten, charakteristischen Frequenzen auszeichnen. Eine solche Aufgabe ist die Überwachung von Lagern auf Lagerschäden /2/. Als Herausforderung erweist sich weniger die Detektion solcher Frequenzen als vielmehr die Abstimmung zwischen der Eigenfrequenz des Resonators und der in einem bestimmten Maß variierenden Schadensfrequenz sowie die Vermeidung einer kritischen Anregung durch Störsignale. Ein hinsichtlich Güte und Frequenzbereich abgestimmtes Array mikromechanischer Resonatoren kann eine interessante Alternative zu breitbandigen Beschleunigungssensoren dort darstellen, wo eine der Herstellungstechnologie adäquate Anzahl von Anwendungen existiert.

3. Ultraschallsensoren für die Prozeßmeßtechnik

Ultraschallsensoren haben eine große Verbreitung gefunden. Sie wurden zunächst nur in wissenschaftlichen Geräten eingesetzt /3/, haben mittlerweile aber breiten Eingang in viele technische, medizinische und militärische Anwendungen gefunden. Sie reichen von der einfachen Abstandsmessung über die Durchflußmessung bis hin zur zerstörungsfreien Werkstoffprüfung und zu bildgebenden Verfahren. Hier soll nur das interessante Gebiet der Anwendung von Ultraschallsensoren in der Prozeßmeßtechnik flüssiger Systeme Erwähnung finden. Eine ausführliche Darstellung des Gebietes findet sich in /4,5/.

Die Anwendung von Ultraschall in der Prozeßmeßtechnik beruht auf der Tatsache, daß Ausbreitungsgeschwindigkeit und Dämpfung der Ultraschallwelle sowie die charakteristische akustische Impedanz stoffspezifische Größen sind. Ändern sich im zu beobachtenden Prozeß diese Stoffkenngrößen in geeigneter Weise, kann durch die Messung der Schallgeschwindigkeit und der Schalldämpfung im untersuchten Medium oder der Schallreflektion an der Grenzfläche des Mediums auf den Prozeß geschlossen werden. Die besondere Herausforderung bei Ultraschallsensoren liegt demnach im Auffinden des Zusammenhanges zwischen den interessierenden Prozeßparametern und den durch die Ultraschallwelle erfaßten Größen. Neben der erreichbaren Genauigkeit bei der Messung der akustischen Größen ist deren Beziehung zu den Prozeßparametern entscheidend für die Eignung des Sensorprinzips.

Für die elektroakustische Signalwandlung werden vorzugsweise Piezokeramiken eingesetzt. Zur Ansteuerung des Ultraschallsenders und Erfassung der empfangenen Signale ist eine hochentwickelte Sensorelektronik notwendig /6/. Im Sinne der eingangs erwähnten Begriffsbildung handelt es sich bei Ultraschallsensoren also um ein Sensorsystem.

Die Herausforderung von Ultraschall-Sensorsystemen liegt weniger im Meßprinzip begründet als vielmehr im Verständnis der im Prozeß ablaufenden Vorgänge und ihrer Konsequenzen für die Ausbreitung der Ultraschallwelle. Zudem müssen die vielfältigen Einflußfaktoren auf das Meßsignal unter realen Prozeßbedingungen beherrscht werden, um die erforderliche Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit zu realisieren. Um prozeßtechnisch relevante Daten mit Ultraschall erfassen zu können, muß die Laufzeit des Ultraschallsignals bei typischen Werten von einigen 10 μ s auf mindestens 1 ns und die Signalamplitude bei typischen Werten im 1000 mV-Bereich auf mindestens 1 mV genau gemessen werden. Das akustische Signal, das die interessierende Information über den Prozeß trägt, ist nicht direkt zugänglich. Es entsteht durch die elektrische Anregung einer Piezokeramik mit dem elektrischen Sendesignal und wird als elektrisches Signal, das der Empfänger aus dem akustischen Signal erzeugt, registriert. Auf diesem Weg unterliegt die Signalform erheblichen Veränderungen, die insbesondere durch den Aufbau der elektroakustischen Sende- und Empfangseinheit (üblich ist der Begriff Sende- und Empfangswandler, der hier wegen der eingangs erwähnten Begriffsbildung nicht verwendet werden soll) hervorgerufen werden. Die Laufzeit des Ultraschallsignals setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen, die Laufzeit der akustischen Welle durch das zu untersuchende Medium ist nur ein Teil davon. Die Amplitude des Empfangssignals wird ebenso durch eine Reihe von Faktoren beeinflusst. Allein zur Schalldämpfung tragen Schallabsorption, viskose Verluste, Streuverluste, thermische und Relaxationsverluste bei. Hinter jeder dieser Komponenten kann ein prozeßrelevantes Signal stehen. Verluste können aber auch durch Störungen, zum Beispiel Streuung an Luftblasen, hervorgerufen werden, die keine relevanten Prozeßinformationen tragen. Die Amplitude des Empfangssignals hängt darüber hinaus vom Aufbau des Wandlers ab, vom Einschwingvorgang bei der typischerweise verwendeten Impuls- oder *Burst*-Anregung oder vom Schallfeld. Zwar steht bei Ultraschallsensorsystemen nicht die Bestimmung der

absoluten Werte für die Ausbreitungsgeschwindigkeit, Dämpfung oder akustische Impedanz im Vordergrund, dennoch muß die gesamte Übertragungskette von der Erzeugung des elektrischen Sendesignals bis zur Bestimmung charakteristischer Größen des elektrischen Empfangssignals sehr genau analysiert werden, um Änderungen innerhalb der Übertragungskette, die ursächlich mit dem Wandler oder den Umgebungsbedingungen in Verbindung stehen, von denen trennen zu können, die durch den zu beobachtenden Prozeß hervorgerufen werden.

Je nach Länge des elektrischen Sendesignals, seiner Frequenz, der Resonanzfrequenz der Piezokeramik und seiner Güte entsteht eine akustische Welle mit zunächst ansteigender und nach Abschalten des elektrischen Signals abfallender Amplitude. Diese Welle breitet sich nach beiden Seiten der Piezokeramik aus und wird je nach akustischer Impedanz der angrenzenden Medien partiell reflektiert und partiell transmittiert. Da die Piezokeramik in einem Gehäuse untergebracht ist, tritt die Ultraschallwelle verzögert und mit unbekannter Signalform in das zu untersuchende Medium ein. Bei Schallgeschwindigkeits- und Dämpfungsmessung wird der sich durch das Medium ausbreitende Wellenzug vom Empfänger in umgekehrter Weise in ein elektrisches Signal zurückgewandelt. Bei der Messung der Schallimpedanz des interessierenden Mediums wird das an der Grenzfläche zwischen einem Referenzmaterial und dem Medium reflektierte Signal ausgewertet. Es ist für alle Messungen erforderlich, die Geometrie der elektroakustischen Sende- und Empfangseinheit so zu optimieren, daß die eigentlich interessierenden Informationen über die charakteristischen Größen des Mediums eindeutig ermittelt werden können und die anderen Einflußfaktoren auf das Empfangssignal genügend konstant sind. Die Simulation verlustbehafteter piezokeramischer Wandler in /7/ und die Einbeziehung des Schallfeldes einer lateral begrenzten Piezokeramik in /8/ dienen der Optimierung der Geometrie der elektroakustischen Sende- und Empfangseinheit eines Dichtesensors auf der Basis der Bestimmung der Schallimpedanz und der Ausbreitungsgeschwindigkeit des interessierenden Mediums.

Die Erhöhung der Meßgenauigkeit, die Kombination von Geschwindigkeits-, Dämpfungs- und Impedanzmessung untereinander und mit anderen Sensoren, verbesserte und/oder miniaturisierte Wandler und das wachsende Interesse an komplizierten Mehrkomponenten- und mehrphasigen Stoffsystemen wird die Attraktivität dieses Sensorprinzips weiter stimulieren. Bei partikelhaltigen flüssigen Medien können von der gezielten Beeinflussung des Schallfeldes und einem winkelbezogenen Empfangssignal durch Multielementwandler mit separater Ansteuerung neue Ansätze für die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erwartet werden.

4. Akustische Mikrosensoren

Praktisch alle akustischen Mikrosensoren nutzen ein piezoelektrisches Material zur Erzeugung der akustischen Welle. Der piezoelektrische Effekt wurde von den Brüdern Pierre und Paul-Jacques Curie 1880 entdeckt und erhielt 1881 von Wilhelm Hankel seinen Namen. Erst 1921 fand die Piezoelektrizität eine praktische Anwendung, als Walter Cady Quarzkristalle als stabilisierendes Element in Oszillatorschaltungen einsetzte /9/. In den mehr als 60 Jahren kommerzieller Nutzung als elektroakustische Bauelemente und den mehr als 40 Jahren, seit sich elektroakustische Bauelemente als Werkzeug zur Bestimmung von fundamentalen Eigenschaften von Materialien etabliert haben, wurden eine Reihe verschiedener Typen solcher Bauelemente entwickelt und eine Vielzahl von Anwendungsfeldern erschlossen. Quarz (SiO_2), Lithiumtantalat (LiTaO_3) oder Lithiumniobat (LiNbO_3) sind bevorzugt eingesetzte Materialien. Interessante Materialien sind Galliumarsenid (GaAs), Langasite (LGS) /10/, Galliumorthophosphat (GaPO_4) /11/ und perspektivisch Siliziumkarbid (SiC), Aluminiumnitrid (AlN) sowie die von Ultraschallsensoren bekannten Bleizirkontitanate (PZT) und Polyvinylidenfluoride (PVDF). Allein der weltweite Verbrauch an Quarzkristallen belief sich 1999 auf ca. \$ 1,324 Mio. Der größte Anwender akustischer Bauelemente ist die Telekommunikationsindustrie /12/. Neu entstehende Märkte, wie in der Automobilindustrie, im medizinischen Bereich und für industrielle Anwendungen, eröffnen akustischen Sensoren das Potential, eine ähnliche Bedeutung zu erlangen /13/. Die elektroakustischen Grundelemente des Sensors sind robust, zuverlässig und haben einen konkurrenzfähigen Preis. Sie sind relativ inert und arbeiten auch im direkten Kontakt mit Gasen, ohne ihre vorzüglichen Eigenschaften zu verlieren. Jene Arten, die sich durch eine vorrangig transversale, horizontal polarisierte Partikelverschiebung an ihrer Oberfläche auszeichnen, können auch im Kontakt mit Flüssigkeiten eingesetzt werden.

Im folgenden sollen die wichtigsten Arten akustischer Sensoren zusammengefaßt sowie ein kurzer Überblick über die wichtigsten sowie einige der ungewöhnlichen Anwendungen akustischer Sensoren gegeben werden.

4.1. Arten akustischer Mikrosensoren

Die Bezeichnung der akustischen Mikrosensoren ist nicht einheitlich und nicht streng gegliedert. Es werden die Art der akustischen Welle, der Schwingungsmode, das verwendete Material oder die Anwendung zur Bezeichnung der Sensoren herangezogen. Üblicherweise werden Abkürzungen auf der Basis der *englischen Bezeichnung* verwendet, die fortan auch hier genutzt werden sollen.

Eine häufig verwendete Unterteilung ist die in *Bulk Acoustic Wave* (BAW) – Sensoren und *Surface Acoustic Wave* (SAW) – Sensoren. Die bekanntesten Vertreter der BAW – Sensoren sind die auf Basis von kristallinem Quarz. Der elektroakustische Wandler ist ein Schwingquarz, wie er als elektronisches Bauelement in der modernen Elektronik massenhaft als stabile Zeit- und Taktfrequenzbasis verwendet wird. Im prinzipiellen Aufbau und der Funktionsweise gibt es keine grundsätzlichen Unterschiede, so daß diese Quarzkristallsensoren an den Fortschritten bei der Herstellung hochstabiler Schwingquarze und bei der Erschließung höherer Grundfrequenzen partizipieren. Als Sensor müssen die Schwingquarze jedoch in einer bestimmten Weise mit ihrer Umgebung wechselwirken, während sie als elektronische Bauelemente weitestgehend abgeschirmt sind. Der Sensor hat üblicherweise die Form einer dünnen Scheibe mit zirkularen Elektroden auf beiden Seiten. Volumenwellen werden durch ein elektrisches HF-Signal erzeugt, das an Elektroden angelegt wird, die sich auf den zwei gegenüberliegenden parallelen Hauptflächen des piezoelektrischen Kristalls

befinden. Akustische Resonanz tritt auf, wenn die Dicke der Quarzscheibe ein ungeradzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge ist. Die Resonanzfrequenz liegt zwischen 1 und 30 MHz, mittlerweile sind jedoch auch Grundwellenquarze bis 150 MHz kommerziell verfügbar und bis 1 GHz gefertigt /14/. Diese unterscheiden sich insofern dadurch von den traditionellen Schwingquarzen, daß die Quarzscheibe in ihrem aktiven Bereich durch naßchemische Verfahren auf die erforderliche Schichtdicke (bis zu 1 µm) dünneätzt wird (*chemical milling*) /15/. Sie werden für Sensoranwendungen getestet /16,17/.

Die älteste und bekannteste Sensoranwendung von Schwingquarzen ist die *Quartz Crystal MicroBalance* (QCM oder QMB). Wie später gezeigt wird, ist die Massensensitivität nur ein wichtiger Sonderfall einer allgemeingültigen Sensitivität des elektroakustischen Grundelements gegenüber der akustischen Impedanz an seiner Oberfläche. Der Begriff QCM hat die größte Tradition und weiteste Verbreitung. Er kann aber zu grundsätzlich falschen Bewertungen des Sensorprinzips und der erhaltenen Ergebnisse führen. Deshalb haben eine Reihe von Autoren versucht, diese traditionelle Bezeichnung abzulösen. *Quartz Crystal Resonator* (QCR, weniger gebräuchlich QXR) – Sensoren ist eine der praktizierten Varianten. Durch seine piezoelektrischen Eigenschaften kann der Quarzkristall in verschiedene resonante Moden angeregt werden. QCRs werden typischerweise im *Thickness-Shear-Mode* (TSM) betrieben. Daraus resultiert als eine weitere Variante die Bezeichnung TSM – Sensoren. Wegen der Abwesenheit von Schwingkomponenten senkrecht zur Substratoberfläche in diesem Mode können QCRs auch in Flüssigkeiten eingesetzt werden.

SAW – Sensoren bestehen aus relativ dicken Platten von mindestens 10-facher Wellenlänge der sich ausbreitenden akustischen Welle. Zur Erzeugung von Oberflächenwellen wird ein HF-Signal an interdigitale Wandler (IDT) angelegt, das sind zwei planare, kammförmig ineinandergreifende Elektroden, die auf einer Seite des piezoelektrischen Materials aufgebracht werden /18/. Für klassische SAW - Sensoren wird eine reine Rayleighwelle (nach ihrem Entdecker Lord Rayleigh /19/) genutzt, bei der die akustische Energie in einer ca. eine Wellenlänge dicken Schicht konzentriert ist. Sie breitet sich in beide Richtungen von den IDTs aus mit Wellenfronten parallel zu den Elektroden'fingern' der IDTs. Die oberflächennahen Teilchen bewegen sich auf einer elliptischen Bahn mit einer oberflächennormalen und einer oberflächenparallelen Komponente. Die Wellenlänge ist durch den Fingerabstand der IDTs bestimmt, die Bandbreite nimmt mit der Anzahl der Finger ab. Die akustische Welle wird durch einen zweiten IDT empfangen, bei Verwendung von Reflektoren kann auch mit einem IDT gearbeitet werden. Die Frequenz liegt zwischen 10 MHz und einigen GHz.

Der eigentliche, für die Sensorik genutzte Bereich ist die Laufstrecke zwischen den IDTs oder dem IDT und einem Reflektor. Damit können Erzeugung und Detektion der Welle räumlich vom sensitiven Bereich des Sensors getrennt werden. Wegen der piezoelektrischen Eigenschaften des Substrats unterliegt der sensitive Bereich einer mechanischen und elektrischen Störung durch die akustische Welle. Die Sensitivität hängt vom piezoelektrischen Material, dem Schnittwinkel und der Ausbreitungsrichtung der akustischen Welle ab /20/.

Prinzipiell können IDTs ein Spektrum von transversalen horizontal und vertikal polarisierten sowie longitudinalen Wellen erzeugen, die sich sowohl an der Oberfläche als auch ins Volumen des piezoelektrischen Materials ausbreiten /21/. Entscheidend dafür, welche Moden in welchem Umfang erzeugt werden, sind das piezoelektrische Material, der Kristallschnittwinkel und die Sensorgeometrie. Es wurde eine ganze Familie solcher SAW-ähnlichen Strukturen entwickelt und als Sensoren eingesetzt. Sie zeichnen sich alle dadurch aus, daß die akustische Welle an der Oberfläche des Substrates erzeugt wird. Als akustische Sensoren für die Anwendung in flüssigen Medien kommen nur solche mit ausschließlicher

oder dominanter horizontal polarisierter (*shear horizontal* - SH) Partikelbewegung in Frage. Horizontal polarisierte Scherwellen breiten sich nicht in einer Flüssigkeit aus, während Komponenten der Partikelverschiebung senkrecht zur Oberfläche Kompressionswellen erzeugen, die in die Flüssigkeit abgestrahlt werden und folglich eine starke Dämpfung der sich im Sensor ausbreitenden Welle verursachen. Einzige Ausnahme ist, wenn die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle im Sensor kleiner als die Schallgeschwindigkeit in der Flüssigkeit ist. Unabhängig von der Partikelverschiebung wird dann keine akustische Energie in die Flüssigkeit abgestrahlt. Rayleighwellen sind somit nicht geeignet.

Surface Skimming Bulk Waves (SSBW) legen die Strecke zwischen dem Sende- und Empfangswandler in einer etwas größeren Tiefe als Rayleigh-Wellen aber ohne Reflektion an der Substratunterseite zurück /22/. Für Sensorapplikationen ist ein ausreichender piezoelektrischer Kopplungsfaktor erforderlich. α -Quarz, LiNbO_3 und LiTaO_3 besitzen SSBW-Orientierungen. Die Ausbreitungsrichtung der horizontal polarisierten Welle ist um 90° gedreht gegenüber der SAW auf dem gleichen Substrat. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit ist deutlich höher. Beispielsweise stehen der freien Ausbreitungsgeschwindigkeit der Rayleighwelle auf einem $42,75^\circ$ rotierten Y-Schnitt-Quarz (*ST-cut quartz*) von 3156 m s^{-1} 5100 m s^{-1} auf einem 36° rotiertem Y-Schnitt-Quarz (*AT-cut quartz*) gegenüber. Die Schwingamplitude nimmt etwa mit dem Quadrat des inversen Abstandes ab. Zudem wirkt sich die größere Eindringtiefe nachteilig auf die Sensitivität aus.

In jüngster Zeit gewannen *Surface-Transverse Wave* (STW) oder SH-SAW – Sensoren an Bedeutung /23/. Um eine Wellenausbreitung ins Substratvolumen zu unterbinden und damit Ausbreitungsverluste zu minimieren, wurde von Auld ein sogenanntes *grating* genutzt /24/. *Gratings* in Form von Rillen (hohe Wirksamkeit) oder Aluminiumstreifen (leichte Herstellung) gehen auf Ash zurück /25/ und wurden u.a. in /26/ modellmäßig analysiert. Bei STW – Sensoren wird die IDT – Struktur in geeigneter Weise fortgesetzt.

SSBW sind ein Weg, *Love waves* zu erzeugen. Wird eine Schicht zwischen Sende- und Empfangswandler aufgebracht, kann die SSBW in einen Wellenmode gewandelt werden, der in dieser Schicht geführt wird und dessen Amplitude im Substrat mit zunehmenden Abstand von der Grenzfläche zum Film abnimmt. Der *Love – Mode* (LM) tritt auf, wenn die Ausbreitungsgeschwindigkeit in der Schicht kleiner als im Substrat und größer als im angrenzenden Medium ist /27/. Der Anteil akustischer Energie, der in der Schicht gespeichert wird, nimmt zunächst mit der Differenz der Ausbreitungsgeschwindigkeiten und der Schichtdicke zu. Der LM ist zunehmend in der aufgetragenen Schicht lokalisiert. Die Ausbreitungsverluste werden signifikant kleiner als bei der SSBW und sollten ihre Ursache in (Relaxations)verlusten im typischerweise polymeren Wellenleiter haben. In einer generalisierten *Love wave* – Theorie /28/ werden APMs (siehe unten) und LMs als die beiden Lösungen der Dispersionsgleichung bei finiter Ausdehnung des Substrats erhalten /29/. LM – Elemente sind prädestiniert für die Anwendung in Flüssigkeiten /30/, werden aber auch in Gasen genutzt /31/.

Pseudo – SAW (auch *Leaky SAW* (LSAW) genannt /32/) findet man z. B. bei YX-Schnitten von LiNbO_3 oder LiTaO_3 . Bei einem Schnittwinkel von 36° (LiTaO_3 freie Oberfläche) oder 42° (LiTaO_3 Al *gratings*) /33/ oder 64° (LiNbO_3 metallisiert) ist die Dämpfung der akustischen Welle vernachlässigbar. Sie breitet sich entlang der Substratoberfläche aus, hat einen höheren Kopplungsfaktor und eine größere Ausbreitungsgeschwindigkeit als SAWs. Die Welle besitzt vorrangig eine Scherkomponente in der Substratebene /34/. Ein neues, auf quasi-longitudinalen Wellen beruhendes LSAW - Element wurde in /35/ vorgestellt.

Eine SH-SAW, die sich ohne zusätzliche Maßnahmen in einer oberflächennahen Schicht ausbreitet, ist die Bleustein-Gulyaev-Welle /36/. Sie wird in einigen weniger bekannten

piezoelektrischen Materialien, wie KNbO_3 , KTiOPO_4 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ erzeugt /37/. Sensoranwendungen sind wenig bekannt /38/. Ein sehr hoher elektromechanischer Kopplungsfaktor und die vermutete Existenz von temperaturkompensierten Schnitten machen KNbO_3 zu einem interessanten Kandidaten für die Anwendung in Flüssigkeiten /39/.

Bei dünnen Platten, Membranen mit Dicken kleiner als die Wellenlänge, können eine Serie von geraden (symmetrischen) und ungeraden (antisymmetrischen) Plattenmoden generiert werden. Die Partikelbewegung, die diese sogenannten *Lamb-Waves* (LW) auslösen, entspricht der der Rayleigh-Wellen /40/. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wellen wird durch das Plattenmaterial und die Plattendicke bestimmt. Alle Moden mit Ausnahme der niedrigsten antisymmetrischen besitzen Ausbreitungsgeschwindigkeiten größer als die der Rayleigh-Welle. Im Gegensatz dazu ist die Wellenausbreitungsgeschwindigkeit des niedrigsten antisymmetrischen Modes kleiner als bei SAW-Elementen und nimmt mit abnehmender Plattendicke ab. Das ist die sogenannte *Flexural Plate Wave* (FPW). Wegen der deutlich niedrigeren Ausbreitungsgeschwindigkeit (z. B. 450 m s^{-1} bei einer Membrandicke von $3 \mu\text{m}$ und einer Wellenlänge von $100 \mu\text{m}$ im Gegensatz zu 1500 m s^{-1} für Kompressionswellen in Wasser) können FPW-Elemente auch in Flüssigkeiten eingesetzt werden. FPW – Elemente bestehen aus einer freistehenden Silizium(nitrid)membran, auf die in geeigneter Weise eine piezoelektrische Schicht (ZnO) und IDTs aufgebracht sind. Alternativ ist die Möglichkeit der elektrostatischen /41/ und magnetischen /42/ Anregung der FPW gezeigt worden.

Die als *Acoustic Plate Mode* (APM) bezeichneten Wellen werden zwar an der Substratoberfläche erzeugt, gehören aber zu den BAWs. APMs sind die in der Platte erlaubten akustischen Wellenleitermoden; es handelt sich dabei um eine Serie von Plattenmoden mit geringfügig unterschiedlichen Frequenzen. Der Abstand zwischen den einzelnen Frequenzen nimmt mit abnehmender Plattendicke zu. Plattendicke, IDT-Design und Oszillatorelektronik müssen so optimiert werden, daß der Sensor auf einem bestimmten Schwingungsmodus arbeitet. APMs bilden Antinoden an der Ober- und Unterseite des Substrats aus, somit können die IDTs auf der Rückseite des Substrats aufgebracht und somit vom zu untersuchenden Medium getrennt werden. Dies kann insbesondere bei Flüssigkeiten Vorteile bringen /43/. APMs werden in allen y -gedrehten α -geschnittenen Quarzen erzeugt. Der oftmals angewendete ST-geschnittene Quarz besitzt einen schwachen piezoelektrischen Kopplungsfaktor, deshalb wird verstärkt mit ZX- LiNbO_3 gearbeitet /44/. Besonders interessant sind horizontal polarisierten Scherwellen. Dazu muß ein einzelner SH-APM isoliert werden. SH-APM - Elemente arbeiten gewöhnlich zwischen 10 und 100 MHz, predominant ist der Mode bei 51 MHz, dessen Ausbreitungsgeschwindigkeit sehr dicht bei der der LSAW liegt /45/.

Andere, hier nicht genannte SAW – Elemente, sind in /46/ zusammengefaßt.

Bei den kürzlich vorgestellten Magneto-SAW (MSAW) wird ein amorpher magnetostriktiver Film auf den sensitiven Bereich des SAW-Elements zwischen den IDTs aufgebracht und als aktives Medium genutzt /47/. Anwendungen können MSAW – Sensoren als physikalische Sensoren für Magnetfelder oder Druck finden.

Ein neuer Typ eines akustischen Sensors ist der *Magnetic-Acoustic-Resonator Sensor* (MARS), der mit nicht-piezoelektrischen Platten z. B. aus Metallen arbeitet /48/. Die akustische Welle wird über ein elektromagnetisches HF-Signal und ein starkes Magnetfeld erzeugt und detektiert. Von besonderem Interesse könnte sich erweisen, daß das für die Sensorfunktion genutzte Element keiner aufwendigen Fabrikation bedarf und keine elektrischen Verbindungen benötigt.

Schließlich sei ein weiterer Sensor erwähnt, der auf einer Welle beruht, die in einer Flüssigkeitsschicht geführt wird, die sogenannte *liquid-guided acoustic wave*. Die

Ausbreitungsgeschwindigkeit und Dämpfung dieser Welle hängt sehr empfindlich von den Flüssigkeitseigenschaften ab /49/. Wichtigste Anforderung dieses Sensorprinzips ist eine parallele Begrenzung der Flüssigkeit /50/. Es kann davon ausgegangen werden, daß dieses akustische Mikrosensor-Prinzip mit der Entwicklung der Mikrofluidik wieder mehr in den Mittelpunkt des Interesses rückt, zumal nun eine wesentlich ausgefeiltere Fertigungstechnologie zur Verfügung steht.

4.2. Anwendungen akustischer Sensoren

4.2.1. Physikalische Sensoren

Die wohl älteste Anwendung akustischer Resonatoren zu meßtechnischen Zwecken stammt von Sauerbrey, der bereits 1959 die Nutzung von Schwingquarzen zur Mikrowägung vorschlug /51/. Er zeigte, daß eine auf die Quarzoberfläche aufgebrachte Fremdmasse zu einer proportionalen Verringerung der Resonanzfrequenz führt. Der Proportionalitätsfaktor berechnet sich aus Kenngrößen des Quarzes, mithin erübrigt sich im Prinzip eine Kalibrierung des Sensors. Für Sensoranwendungen wird gewöhnlich der *AT*-Schnitt verwendet, der sich durch einen minimalen Temperaturkoeffizienten der Resonanzfrequenz auszeichnet /52/. Das Verfahren mißt Schichtdickenänderungen $< 1 \text{ \AA}$ und wird kommerziell als Dickenmeßgerät in Bedampfanlagen verwertet.

Untersuchungen, temperaturkompensierte Quarzschnitte für Frequenznormale zu finden, brachten auch solche mit genügend großer Sensitivität der Resonanzfrequenz gegenüber der Temperatur zum Vorschein, um als Sensor genutzt werden zu können /53/. Die Temperaturmessung mit Schwingquarzen wurde in zwei Richtungen entwickelt, höchste Präzision oder geringer Preis bei verminderter Genauigkeit. Dem von Hewlett Packard bis in die 90iger Jahre auf dem Markt angebotenen Quarztemperatursensor war trotz interessanter Eigenschaften, wie großer Temperaturbereich ($-80 \text{ }^\circ\text{C} - 230 \text{ }^\circ\text{C}$), geringer Kalibrierfehler ($0,02 \text{ }^\circ\text{C}$) und hohe Auflösung ($10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}$) nur ein mäßiger Erfolg beschieden. Er basierte auf dem sogenannten *LC*-Schnitt (linearer Temperaturkoeffizient), ein zweifach gedrehter *Y*-Schnitt /54/. Später wurde der sogenannten *HT*-Schnitt, ein einfach gedrehter *Y*-Schnitt, vorgeschlagen, der eine größere Sensitivität ($90 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$), aber verminderte Linearität (2% zwischen $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ und $75 \text{ }^\circ\text{C}$) aufweist /55/.

Aus einem Array aus extrem dünneätzten Resonatoren mit einer Resonanzfrequenz bis 1 GHz wurde ein IR-Sensor mit einer Sensitivität bis $10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$ aufgebaut, der im Gegensatz zu anderen IR-Sensoren nicht gekühlt werden braucht /16a/.

Kraft- bzw. Drucksensoren auf Basis von Schwingquarzen gehen auf Ballato und Bechmann zurück, die den Kraft-Frequenz-Effekt systematisch an einfach gedrehtem *Y*-geschnittenen Quarz untersuchten /56/. Theoretische und numerische Analysen wurden später von Lee vorangetrieben /57/. Auch hier dienten die Arbeiten ursprünglich dazu, den Effekt von auf den Quarzkristall einwirkenden Kräften auf seine Frequenzstabilität zu minimieren, insbesondere durch die Wahl geeigneter Einspannpunkte. Arbeiten zur Nutzung des Kraft-Frequenz-Effekts zur hochgenauen Messung von Kraft und Druck stammen u.a. von Besson und EerNisse /58/. Anwendung finden die kommerziell verfügbaren Drucksensoren /58b/ z. B. in der Öl- und Gasindustrie, wo besondere Anforderungen aus hohem Druck, hoher Temperatur, starken Beschleunigungen und Vibrationen resultieren. Eine aktuelle Übersicht zu TSM – Sensoren für Temperatur und Druck ist in /59/ veröffentlicht.

Wie bei den Quarzkristallen als Zeitnormal waren bei SAW – Elementen die Untersuchung des Einflusses mechanischer Größen auf ihr Verhalten als Filterelement Ausgangspunkt späterer Sensoranwendungen /60/. Als mechanischer Sensor wirkt auf das SAW – Element

eine Kraft oder ein Biegemoment und deformiert das Substrat. Die Sensitivität beruht auf zwei Ursachen. Sie ist das Resultat des nichtlinearen elastischen Verhaltens des piezoelektrischen Substrats und der linearen Veränderung der Laufstrecke des akustischen Signals. Gewöhnlich überwiegt der erste Beitrag. Eine aktuelle Übersicht stammt von Kosinski /61/. Im Gegensatz zu Filtern sind SAW – Sensorsysteme zur Messung mechanischer Größen so realisiert, daß das SAW – Element optimal deformiert wird. Die Einsatzgrenzen für SAW – Sensoren sind nach unten hin durch die Miniaturisierungsmöglichkeiten des Substrats gegeben. Die mechanisch bedingten Effekte liegen in der Größenordnung thermischer Störungen, deshalb kommt der Temperaturkompensation eine große Bedeutung zu. Diese kann durch spezielle Kristallschnitte realisiert werden, die im Einsatzbereich eine verschwindende Temperaturabhängigkeit zeigen, oder durch Verwendung eines Referenzelements, das identisch mit dem Meßelement, aber kräftefrei ist /62/.

SAW – Temperatursensoren basieren auf der Änderung der Länge des akustischen Weges und der Änderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit der akustischen Welle. An temperaturkompensierten Quarzkristallschnitten, z. B. *STX* – Quarz heben sich beide Effekte auf, andere weisen eine ausreichende Sensitivität auf /63/. Der Temperaturkoeffizient der Verzögerung in $YZ\text{-LiNbO}_3$ ist beispielsweise 85 ppm K^{-1} , da der thermische Ausdehnungskoeffizient ca. eine Größenordnung kleiner ist als der Temperaturkoeffizient der Ausbreitungsgeschwindigkeit. Bei einer Auflösung der Phase der akustischen Welle von $\pm 1^\circ$ ergibt sich eine Auflösung in der Temperatur von 0,02 K. SAW- Temperatursensoren wurden von -196°C bis 300°C auf Basis von LiNbO_3 und bis 1000°C auf Basis von $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ getestet /64/.

Auf SAW – Elementen beruhende Sensoren für die elektrische Spannung (AC und DC) nutzen ebenfalls die Veränderung des akustischen Weges. Hier führt ein senkrecht zur Substratoberfläche bzw. ein parallel zur Substratoberfläche, aber senkrecht zur Ausbreitungsrichtung erzeugtes elektrisches Feld wegen des piezoelektrischen Effekts zur Vergrößerung der effektiven akustischen Weglänge /65/. Auch bei dieser Anwendung akustischer Sensoren ist eine Temperaturkompensation unumgänglich. Frequenzverschiebungen von 14 Hz/V sind erreichbar, die Messung von Spannungen bis einige kV ist möglich.

Eine besonders attraktive Eigenschaft von SAW – Sensoren ist die einfache Kombinierbarkeit mit der Radartechnik, so daß passive, fernabfragbare Sensorsysteme realisiert werden können /66/. Die Reichweite beträgt mehrere Meter, die Energieversorgung der SAW – Sensoren erfolgt durch die hochfrequente elektromagnetische Welle, die von der Sendeeinheit abgestrahlt wird. Fernabfragbare SAW – Sensoren nutzen eine besondere Form des Reflektors, den sogenannte *ID-Tag* /67/. Die den Reflektor bildenden Metallstreifen sind so angeordnet, das die reflektierte Welle in bestimmter Weise kodiert wird. Die am IDT in ein elektrisches Signal rückgewandelte akustische Welle trägt damit sowohl Informationen über physikalische Parameter der Laufstrecke als auch einen Code zur Identifizierung der Laufstrecke. Durch geeignetes Sensordesign können verlustarme, mehrkanalige Sensorarrays realisiert werden /68/. Industrielle Anwendung haben fernabfragbare SAW – Sensoren beispielsweise zur Identifikation von Fahrzeugen, in der Motordiagnose zur Messung von Vibrationen, Drehmoment und Temperatur und an Hochspannungsableitern zur Temperaturmessung gefunden. Eine Übersicht zu SAW – Sensoren ist in /69/ veröffentlicht.

In einer grundsätzlich anderen Anwendung von SAWs werden die mit der Teilchenverschiebung einhergehende Dichtemodulation bzw. das in Frequenz und Wellenlänge der akustischen Welle variierende elektrische Feld infolge der sich in einem piezoelektrischen Substrat ausbreitenden akustischen Welle genutzt. In einer geeignet aufgebauten Heterostruktur (z. B. $\text{GaAs}/\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ /70/) kann die Wirkung auf ein

2-dimensionales Elektronensystem (2DES) beobachtet werden. Die Rückwirkung auf die akustische Welle erlaubt die indirekte Messung der dynamischen (longitudinalen) Leitfähigkeit des 2DES. Unter den Bedingungen sehr tiefer Temperaturen und hoher Magnetfeldstärken werden signifikante Änderungen der Ausbreitungsgeschwindigkeit und Dämpfung der akustischen Welle in Abhängigkeit vom sogenannten *Landau-level filling factor* (nh/eB , n - Elektronendichte) gemessen, die Untersuchungen von kollektiven Elektroneneffekten, wie den fraktionalen oder integralen Quanten-Hall-Effekt erlauben /71/. An einer speziellen Ausführungsform mit einem eindimensionalen Kanal zwischen zwei 2DEG-Regionen wurde der akustoelektrische Effekt in einem 2DEG bei kleinen Magnetfeldstärken studiert /72/. Es wurde ein durch die SAW im Kanal generierter quantisierter Strom nachgewiesen und als möglicher Standard für die SI-Einheit "Strom" vorgeschlagen /73/.

4.2.2. Chemische und biologische Sensoren

Die Sensitivität gegenüber Fremdmassen auf ihrer Oberfläche ist die herausragende und bekannteste Eigenschaft akustischer Mikrosensoren. Diese wird umfangreich für chemische und biologische Sensoren genutzt. Die für die akustischen Grundelemente verwendeten Materialien sind jedoch von sich aus chemisch nicht sensitiv. Um die Massensensitivität für chemische und biologische Sensoren zu nutzen, muß die Oberfläche der akustischen Grundelemente funktionalisiert werden. Dazu wird sie mit einer chemisch/biologisch aktiven Substanz beschichtet. Es ist Aufgabe der Funktionsschicht, eine stabile, sensitive und selektive Grenzfläche zum Analyten zu bilden. Analyt steht synonym für das gesuchte Molekül; das Gas oder die Flüssigkeit, in der sich die gesuchten Moleküle befinden, wird mit Probe bezeichnet. Primäres Ziel ist eine physikalische, chemische oder biochemische Wechselwirkung zwischen der Funktionsschicht und dem Analyten. Die erste Anwendung akustischer Sensoren für die chemische Analytik geht auf King zurück /74/. Er nutzte die Quarzmikrowägung als chemischen Sensor. Dazu beschichtete er die Quarzoberfläche mit aus der Gaschromatographie bekannten Materialien. Durch Anreicherung des gesuchten Stoffes in der Schicht wird diese geringfügig schwerer und löst eine Verschiebung der Resonanzfrequenz des Quarzes aus.

Der Nachweis chemischer oder biologischer Substanzen beruht vorrangig, aber nicht ausschließlich auf zwei grundsätzlich verschiedenen Stufen der Signalwandlung. Der erste Schritt ist chemisch/biochemisch determiniert und findet in der Funktionsschicht oder an seiner Oberfläche statt und verändert die akustischen Eigenschaften der Funktionsschicht. Der zweite Schritt ist akustisch bestimmt und führt über die veränderten Ausbreitungsbedingungen der akustischen Welle im Sensor zur Änderung charakteristischer Größen des Sensors, vornehmlich seiner Resonanzfrequenz.

Diese räumliche Trennung zwischen dem chemisch determinierten, die Sensitivität und Selektivität des chemischen Sensors ausmachenden Schritt und dem akustisch determinierten, unspezifischen Schritt der Signalwandlung hat einen wichtigen strategischen Vorzug – ein akustisches Grundelement kann durch einen abschließenden Funktionalisierungsschritt auf eine Vielzahl von Problemstellungen der chemischen Sensorik angepaßt werden. Tatsächlich ist es üblich, Bauelemente einzusetzen, die in ihrer ursprünglichen Verwendung als Taktbasis oder als Filter dienen.

Ein zweiter strategischer Vorteil besteht darin, daß akustische Sensoren ein Sensorsignal allein auf Basis der Masse des Analyten erzeugen können. Damit ist die Auswahl des sensitiven Materials durch das Wandlungsprinzip des Sensors praktisch nicht begrenzt. Lipophile Verbindungen und Polymere, wie sie aus der Gaschromatographie bekannt sind,

supramolekulare Materialien und geordnete Monoschichten haben die größte Verbreitung für chemische Anwendungen gefunden. Biosensoren nutzen die spezifischen Reaktionen von Peptiden, Proteinen, vorzugsweise Antikörper und Rezeptoren, oder arbeiten mit größeren Einheiten wie Zellen.

Die Funktionsschicht muß eine Reihe von Forderungen erfüllen, die für den Erfolg des akustischen Sensors als chemischen Sensor entscheidend sind. Dazu zählen:

- adequate Sensitivität und Selektivität gegenüber dem Analyten bzw. adequat verschiedene Muster bei Arrays
- einfache und reproduzierbare Beschichtung
- stabil nach Beschichtung, insbesondere widerstandsfähig gegenüber oxidativer oder hydrolytischer Zersetzung, mechanisch widerstandsfähig gegenüber strömenden Gasen oder Flüssigkeiten
- keine irreversiblen physikalischen oder chemischen Veränderungen durch den Analyten oder andere Substanzen, die in der Probe enthalten sein können, insbesondere nicht löslich und nicht quellend in einer Trägerflüssigkeit
- ausreichende Langzeitstabilität
- geringe Temperaturabhängigkeit
- geringe Feuchteabhängigkeit
- möglichst kurze Antwortzeit, möglichst lineare Beziehung zwischen Analytkonzentration und Antwortsignal
- robuste Antwort, insbesondere insensitiv gegenüber geringen Kalibrierfehlern

Sensitivität und Selektivität sind in erster Linie, aber nicht ausschließlich durch die (bio)chemische Natur der Funktionsschicht bestimmt, die Reproduzierbarkeit maßgeblich durch die Beschichtungstechnologie. Eine Funktionsschicht, die nur einen bestimmten Analyten bindet und insensitiv zu allen anderen Substanzen ist, gibt es nicht. Die Auswahl geeigneter Substanzen muß sich somit nicht nur an der Sensitivität gegenüber dem Analyten, sondern auch an der Querempfindlichkeit zu anderen möglichen Bestandteilen der Probe orientieren. Supramolekulare Stoffe, die spezielle Käfigstrukturen bilden /75,76,77/ und das sogenannte *molecular imprinting* (MIP) /78/ sind zwei erfolgversprechende Wege, die Selektivität der Funktionsschicht zu erhöhen. Das Design sogenannter molekularer Erkennungszentren ist jedoch nur der erste Teil des Problems. Der geeignete Aufbau einer Funktionsschicht, insbesondere die richtige Anordnung und Ausrichtung der Erkennungszentren, ist der zweite. Dies gilt auch für Biosensoren, die auf sehr spezifisch ablaufende Wechselwirkungen zurückgreifen können. Das Problem hat insofern einen speziellen Charakter, als daß es bei der Querempfindlichkeit um die Unterdrückung von unspezifischen Wechselwirkungen zwischen Funktionsschicht und Probe geht. Eine der angewandten Methoden ist das Blockieren unspezifischer Bindungsplätze.

Die typische Verfahrensweise, Querempfindlichkeiten zu unterdrücken und komplizierte Stoffsysteme zu analysieren, die besonders in der chemischen Sensorik Verbreitung gefunden hat, basiert auf der Nutzung von Sensorarrays in Verbindung mit Methoden der Mustererkennung. Ein Array von Sensoren kann eine höhere Selektivität erreichen als der individuelle Sensor. Sensoren eines Arrays werden mit verschiedenen Schichtsubstanzen funktionalisiert, die eine bestimmte, aber verschiedene Sensitivität zum Analyten und möglichen anderen Substanzen in der Probe aufweisen. Für die Auswertung der entstehenden Muster stehen eine Vielzahl von Verfahren zur Verfügung, die von Strukturen-entdeckenden und Strukturen-prüfenden Mustererkennungsverfahren bis zu neuronalen Netzen und Fuzzy-Systemen reichen und in Textbüchern, z. B. /79/, ausführlich behandelt werden.

Die Realisierung leistungsfähiger Sensorarrays ist weniger eine Frage der Anzahl der Elemente. Vielmehr ist die Auswahl geeigneter Substanzen, die voneinander unabhängige Informationen liefern, von herausragender Bedeutung /80/. Umfangreiches Datenmaterial zu polymeren Beschichtungen bietet z. B. /81/. Eine Orientierung können die Beiträge der dispersen, Dipol-Dipol und H-Brücken-Wechselwirkung liefern /82/.

Mustererkennungsverfahren sind weder auf einen bestimmten Datentyp, etwa die Resonanzfrequenz, noch auf Daten eines bestimmten Sensorprinzips beschränkt. Gewöhnlich beinhalten Sensorsignale Informationen, die aus verschiedenen Effekten herrühren. So steht die Frequenzverschiebung akustischer Sensoren mit der Masse des sorbierten Analyten im Zusammenhang, die über den Verteilungskoeffizienten (im Gleichgewicht) thermodynamisch determiniert ist. Der zeitliche Verlauf wird durch die Sorptionskinetik bestimmt. Die in /83/ eingeführten *response coefficients* vereinen in unterschiedlicher Weise kinetische und thermodynamische Aspekte der Analyt-Funktionsschicht-Wechselwirkung und können bei geeigneter Auswahl unabhängige Datensätze liefern. Die Dämpfung der akustischen Welle, die sich auf Grund spezieller Eigenschaften des Analyten ändern kann, bietet eine weitere unabhängige Datenquelle.

Funktionsschichten können mit verschiedenen Techniken auf die Oberfläche akustischer Sensoren aufgebracht werden. Praktische Bedeutung haben selbstordnende Schichten, die sich aus der flüssigen Phase selbst auf der Sensoroberfläche organisieren, sogenannte *self assembled monolayers*, Langmuir-Blodgett-Filme (LB-Filme), die auf der Oberfläche einer Trägerflüssigkeit erzeugt und auf die Substratoberfläche übertragen werden, sowie die zur Kategorie der Lösungsfilmpräparation gehörenden Verfahren erlangt, das Aufschleudern (*spin-coating*), Tauchen (*dipping*), Aufsprühen (*air brush*) und Elektroprühen (*electro-spraying*). Bei der Lösungsfilmpräparation wird das Material, das die Funktionsschicht bildet, in einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst, das während und nach der Filmbildung verdampft. Es müssen eine Vielzahl technologischer Parameter beherrscht und optimiert werden, um Funktionsschichten mit reproduzierbaren Eigenschaften herstellen zu können /84/.

Jährlich erscheinen eine Vielzahl von Artikeln, die vorrangig die chemisch/biologisch determinierten Aspekt des Sensorprinzips zum Inhalt haben. 2001 wurden bislang (Stand November) allein zu QCM – Sensoren (außer EQCM) ca. 80 Artikel in den bevorzugt ausgewählten Journalen veröffentlicht. Über 15 Artikel sind zu Chemosensoren und über 20 zu Biosensoren. Eine Auswahl ist in /85,86,87/ zusammengestellt, die die Vielfältigkeit der bearbeiteten Probleme beleuchten. Auf weiter zurückliegende Zitate wird bewußt verzichtet.

Die Auswahl des geeigneten akustischen Mikrosensors wird durch eine Reihe von Faktoren bestimmt. Dazu zählen die Sensitivität, die kleinste detektierbare Eingangsgröße, die Querempfindlichkeit zu Störgrößen, Anwendbarkeit in Flüssigkeiten, die erreichbare Reproduzierbarkeit im Sinne der Austauschbarkeit der Sensoren (nicht zu verwechseln mit der Reproduzierbarkeit des Sensorsignals bei wiederholter Messung mit ein und demselben Sensor), die Zuverlässigkeit, Anforderungen an die Sensorelektronik, Fragen der Sensorfertigung, insbesondere des Abscheidens von Funktionsschichten, Systemkompatibilität sowie kommerzielle Aspekte wie Preis und Verfügbarkeit.

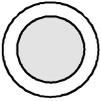
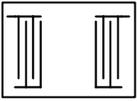
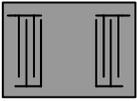
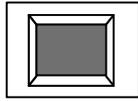
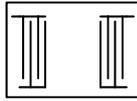
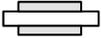
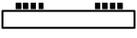
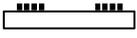
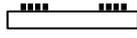
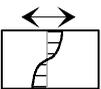
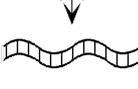
Einen eindeutig zu favorisierenden akustischen Sensor gibt es nicht. Es sei auch auf einige vergleichende Studien /88/ und einige Review-Artikel verwiesen /45,89,90/. Hier sollen nur einige mit der Sensitivität im Zusammenhang stehende Fragen besprochen werden. Die Betrachtung beschränkt sich auf Anwendungen als chemischer oder biologischer Sensor und wird auf den Masseffekt reduziert.

Entsprechend ist die Sensitivität S das Verhältnis von Frequenzänderung Δf und der verursachenden Masseänderung Δm_s (bezogen auf die beschichtete Oberfläche; deshalb wird auch der Begriff Oberflächendichte verwendet), $S = \Delta f / \Delta m_s$. Hier schneiden SAW – Sensoren und FPW – Sensoren am besten ab, QCM – Sensoren und APM – Sensoren am schlechtesten. In einer sehr stark vereinfachten Betrachtungsweise steht dahinter das Verhältnis zwischen der initial schwingenden Masse des Sensors und der akkumulierten Masse. Dieser Vorstellung folgend bedeuten eine höhere Resonanzfrequenz und eine geringere Eindringtiefe der akustischen Welle in ein SAW-Grundelement eine höhere Empfindlichkeit des Sensors. Auch wenn diese Schlußfolgerung in der Regel richtig ist, sind die Zusammenhänge, die im Proportionalitätsfaktor zwischen Fremdmasse (als spezieller Fall einer akustischen Last) und Verschiebung der Resonanzfrequenz (als spezieller Ausdruck eines veränderten Impedanzspektrums) ihren Ausdruck finden, weitaus komplizierter. Für QCR-Sensoren wird der Sachverhalt im Kapitel "Das *Transmission-Line* -Modell" näher betrachtet.

Die Masseänderung wird bei Chemo- und Biosensoren an oder in der Funktionsschicht realisiert. Handelt es sich um eine "Reaktion" in Volumen (Absorption), kann desto mehr Masse akkumuliert werden, je dicker die Schicht ist. Das gleiche gilt für "Oberflächenreaktionen" (Adsorption) nur dann, wenn die für die Wechselwirkung effektive Oberfläche mit der Schichtdicke zunimmt, z. B. durch innere Hohlräume. Deshalb wäre eine auf die durch die Funktionsschicht hervorgerufene Frequenzverschiebung reduzierte Sensitivität vernünftig. Wie im Kapitel "Viskoelastische Beiträge" noch gezeigt wird, ist die reine Masseabhängigkeit akustischer Sensoren durch eine maximale Phasenverschiebung der akustischen Welle in der Funktionsschicht begrenzt, damit ist die maximale Dicke der Funktionsschicht indirekt proportional zur Frequenz. Die reduzierte Empfindlichkeit wird deshalb auf die Frequenz des unbeschichteten akustischen Sensors f_0 bezogen $S_r = (\Delta f / f_0) / \Delta m_s$. Bei FPW-Sensoren ist die Dicke der Funktionsschicht zusätzlich limitiert, weil die Membran durch den Film statisch deformiert werden kann. Der Unterschied zwischen den verschiedenen akustischen Sensoren verringert sich in der reduzierten Sensitivität.

Die erzielbare Detektionsgrenze (*limit of detection* – LOD) für einen Analyten ist u.a. eine Frage seiner Molmasse, seiner Anreicherung an oder in der Funktionsschicht (bestimmt die Masseänderung) und der Frequenzstabilität des Oszillators (bestimmt die auswertbare Frequenzänderung). Bezüglich der akustischen Grundelemente gibt es ausführliche Untersuchungen zu Frequenzstabilität, Rauschquellen, Alterung, Ausbreitungsverlusten und ähnlichen Fragen, siehe z. B. /91/. Sie sind zweifellos auch für akustische Sensoren gültig /92/, haben jedoch bei chemischen Sensoren eine untergeordnete Bedeutung. Illustrativ sei erwähnt, daß Quarzoszillatoren als Frequenznormal eine Kurzzeitstabilität von $7 \cdot 10^{-14}$ (Allan Standardabweichung) erreichen /93/, während bei Sensoranwendungen selbst in Gasen eine Kurzzeitstabilität von 10^{-8} sehr gut ist. Der Widerstand im Ersatzschaltkreis eines Schwingquarzes verdreifacht sich allein durch das Öffnen des Gehäuses, der Q-Faktor sinkt von ca. $6 \cdot 10^5$ auf ca. $2 \cdot 10^5$. Die Alterung ist 100-1000 Mal größer /94/. Bei Sensoren ist jedoch weniger der Absolutbetrag der Frequenz als vielmehr eine Änderung der Frequenz von Interesse. Insofern muß die Frequenzstabilität in Bezug auf die charakteristischen Zeiten, in der sich das Sensorsignal ändert, bewertet werden. Alterung braucht deshalb beispielsweise kein Problem zu sein. Vielmehr bestimmen Funktionsschicht und Umgebungsbedingungen maßgeblich die Frequenzstabilität des Oszillators. In der Regel hat der Sensor mit höherer Resonanzfrequenz nicht nur eine größere Sensitivität gegenüber der gewünschten Masseänderung, sondern auch gegenüber funktionsbedingten Störgrößen. In vielen Fällen wirken die Störgrößen über die Funktionsschicht oder das Medium auf das akustische Grundelement. Beispielsweise ist die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz eines

Tabelle 1: Arten und ausgewählte charakteristische Daten einiger akustischer Mikrosensoren (adaptiert von /89c, 30b,c/).

	QCM	SAW	LM	FPW	SH-APM
					
					
					
Frequenz	10	160	110 - 125	5	100
$S_r / (\text{Hz/MHz})/(\mu\text{g cm}^{-2})$	22	200	250 – 430 ¹⁾	450	20
Rauschen / Hz	0,2	2	2 - 4	1	4
Signal-Rauschverhältnis / Hz/MHz/$(\mu\text{g cm}^{-2} \text{ Hz})$	110	100	100 - 125	450	5

¹⁾ je nach Art und Dicke der Wellenleiterschicht

Schwingquarzes, der in einer Flüssigkeit arbeitet, vernachlässigbar gegenüber der Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Flüssigkeit, die ihrerseits die Resonanzfrequenz des Sensors in bestimmter Weise verschiebt. An dieser Stelle muß auch kurz bemerkt werden, daß Materialeigenschaften der für Funktionsschichten vorwiegend angewandten makromolekularen Stoffe unter ansonsten identischen Bedingungen in ihrer Wirkung auf die verschiedenen akustischen Sensoren nicht gleich sein müssen. Das betrifft das Sensorsignal und die Frequenzstabilität gleichermaßen. Auf diesen Sachverhalt wird im nächsten Kapitel in Zusammenhang mit viskoelastischen Beiträgen zum Sensorsignal zurückgekommen.

Die Angaben verschiedener Autoren bezüglich der Frequenzstabilität akustischer Sensoren schwanken beachtlich, u. a., weil sie nicht unter einheitlichen Voraussetzungen gewonnen wurden. Der Einfachheit halber wird ein Wert für das Rauschen der Frequenz eingesetzt. Hier schneiden die QCR-Sensoren mit ihrer hohen Güte am besten ab. Im Verhältnis der reduzierten Sensitivität zum Rauschen (Signal-Rauschverhältnis) nivellieren sich die Unterschiede zwischen den Sensoren (bis auf die SH-APM – Sensoren) weitgehend aus.

4.3. Gravimetrische und nicht-gravimetrische QCR – Sensoren

Die von Sauerbrey /51/ entdeckte Eignung von Schwingquarzen zur Mikrowägung und die 1985 von Kanazawa /95/ herausgearbeitete Möglichkeit der Messung des Dichte-Viskositätsproduktes von Flüssigkeiten sind die zwei Sonderfälle der Sensitivität von Schwingquarzen gegenüber bestimmten Eigenschaften "fremder" Stoffe an ihrer Oberfläche. Im Falle der Mikrowaage ist dies die Masse m des Fremdstoffes (Index s) pro aktiver Fläche A des Quarzes (Index q), gewöhnlich wird mit der Elektrodenfläche gearbeitet. Sie kann

durch das Produkt aus der Dichte ρ und der Dicke h ersetzt werden, wenn der Fremdstoff gleichmäßig verteilt ist:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{Z_{cq}} \frac{m_s}{A_q} = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q c_q}} \rho_s h_s \quad (1a).$$

Als Bedingung forderte Sauerbrey, daß die Fremdschicht dünn und starr sein muß. Im weiteren soll diese Betriebsart, in der der QCR – Sensor als Mikrowaage arbeitet, als das gravimetrische Regime bezeichnet werden. Ist eine der Forderungen nicht mehr erfüllt, arbeitet der Sensor im nicht-gravimetrischen Regime. Der Proportionalitätsfaktor zwischen Fremdmasse und Frequenzverschiebung ist im gravimetrischen Regime gegeben durch die Parameter des Schwingquarzes: die Resonanzfrequenz f des unbeschichteten (Index 0) Quarzes und seine charakteristische (Index c) akustische Impedanz Z , die eine Materialkenngröße ist.

Sauerbrey arbeitete mit der sogenannten Frequenzmessungstechnik:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{f - f_0}{f_0} = -\frac{m_s}{m_q} = -\frac{\rho_s h_s}{\rho_q h_q} \quad (1b).$$

Gl. (1b) geht aus Gl. (1a) hervor unter Nutzung der mechanischen Resonanzfrequenz des unbelasteten verlustfreien Schwingquarzes: $f_0 = v_q/\lambda_q = v_q/(2h_q)$ unter Berücksichtigung von $Z_{cq} = \rho_q v_q$, wobei v und λ die Ausbreitungsgeschwindigkeit und die Wellenlänge der akustischen Welle sind.

Um die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erhöhen, wurden später die Periodendauertechnik /96/ und die 'z-match'-Technik /97/ eingeführt.

Kanazawa leitete die Beziehung zwischen Dichte und Viskosität η einer Flüssigkeit (Index l) und der Resonanzfrequenz des Schwingquarzes für eine semi-infinite, rein viskose Flüssigkeit her, die eine Seite des Schwingquarzes bedeckt:

$$\Delta f = -f^{3/2} \sqrt{\frac{\rho_l \eta_l}{\pi \rho_q c_q}} = -\frac{2f^2}{Z_{cq}} \sqrt{\frac{\rho_l \eta_l}{2\omega}} \quad (2).$$

Scherwellen haben in rein viskosen, sogenannten Newtonschen Flüssigkeiten, eine sehr kleine Eindringtiefe δ_l (Abfall der Scherwellenamplitude auf den e -ten Teil)

$$\delta_l = \sqrt{\frac{2\eta_l}{\omega \rho_l}} \quad (3),$$

z. B. ca. 180 nm in Wasser bei 10 MHz. Jeder Flüssigkeitsfilm mit einer Dicke von wenigen Vielfachen der Eindringtiefe nach Gl. (3) ist praktisch semi-infinit. Der Kontakt mit einer semi-infiniten Newtonschen Flüssigkeit ist der Sonderfall, der die andere Grenze des nicht-gravimetrischen Regimes von QCR – Sensoren ausmacht.

4.4. Viskoelastische Schichten

Zwischen diesen beiden Grenzen, dünne starre Schicht und rein viskose, semi-infinite Schicht, liegt das Spektrum der Schichten mit viskoelastischen Eigenschaften. Sie haben für akustische Sensoren eine herausragende Bedeutung, da überwiegend mit makromolekularen Stoffen gearbeitet wird, die viskoelastisches Verhalten zeigen. Viskoelastische Materialien vereinen in sich elastische und viskose Eigenschaften. Insbesondere heißt das, daß sich ein

viskoelastisches Material bei Auftreten einer mechanischen Spannung in einem bestimmten Maß deformiert und in einem bestimmten Maß viskos fließt und damit die mechanische Spannung abbaut. Ein viskoelastisches Material speichert demnach mechanische Energie und 'verliert' mechanische Energie (wandelt sie in andere Energieformen um).

Die akustische Welle führt zu einer hochfrequenten sinusoidalen Deformation des Materials, in dem sie sich ausbreitet. Eine geeignete Form, die viskoelastischen Materialeigenschaften auszudrücken, ist ein komplexer Elastizitätsmodul. Bei QCR – Sensoren unterliegt die Funktionsschicht einer Scherdeformation, deshalb ist der komplexe Schermodul (hier ist der Buchstabe G üblich, auf den Index s soll deshalb verzichtet werden) von Interesse:

$$G = G' + jG'' \quad (4).$$

Der Realteil des Schermoduls wird üblicherweise als Speichermodul bezeichnet. Er repräsentiert die Komponente, bei der Spannung und Deformation in Phase sind. Der Imaginärteil des Schermoduls repräsentiert die Komponente, bei der Spannung und Deformation 90° phasenverschoben sind und wird als Verlustmodul bezeichnet. Der Quotient aus Verlust- und Speichermodul wird als Verlustfaktor $\tan \delta$ bezeichnet.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (5).$$

Viskoelastizität kann auch mit dem Konzept einer generalisierten Viskosität behandelt werden, η wird dann komplex: $\eta = \eta' + j\eta''$. Die Beziehung zwischen beiden Konzepten wird durch $\eta'(\omega) = G'(\omega)/\omega$ und $\eta''(\omega) = G''(\omega)/\omega$ hergestellt. Viskoelastizität ist ein komplexes Phänomen. Es wird ausführlich in Ferry's fundamentalem Buch beschrieben /98/. Hier sollen nur einige Aspekte angerissen werden, die für das Verständnis viskoelastischer Phänomene akustischer Sensoren notwendig sind.

Aus molekularer Sicht hängen die dynamischen Eigenschaften makromolekularer Stoffe von der segmentalen Beweglichkeit ab. Wird ein viskoelastisches Material deformiert, versuchen die Kettensegmente, in den Gleichgewichtszustand zu relaxieren. Diese Relaxation kann mit einer charakteristischen Relaxationszeit τ beschrieben werden. Die akustische Welle mit der Frequenz $\omega = 2\pi f$ ist in diesem Sinne eine hochfrequente Störung des Gleichgewichtszustands des viskoelastischen Materials, das darauf mit lokalen Änderungen seiner Konformation zu reagieren sucht. Entscheidend für das akustische Verhalten eines akustischen Sensors mit einer viskoelastischen Schicht ist das Verhältnis zwischen der Periodendauer der Oszillation und der Relaxationszeit. Die 'statischen' Materialeigenschaften, wie sie beispielsweise bei einem Zugversuch oder mit einem Dilatometer gemessen werden, sind also nicht aussagekräftig.

Bei linearen amorphen Polymeren können vier Regionen mit sehr unterschiedlichen Materialeigenschaften unterschieden werden. Befindet sich das Polymer im Glaszustand, ist es starr. Molekulare Umordnungen größerer Einheiten des Makromoleküls sind stark eingeschränkt, man sagt, die Relaxation ist eingefroren. Dieses Bild ist insofern irreführend, weil es nur für eine bestimmte Zeitskala gültig ist, also nichts über Relaxationen über eine größere Zeitspanne aussagt. Verformungen des Materials erfolgen auf relativ hohem energetischen Niveau, entsprechend ist der Schermodul hoch. Er liegt in der Größenordnung von 10^9 Pa und verringert sich langsam mit der Temperatur. Der Verlustmodul ist signifikant kleiner und erhöht sich mit steigender Temperatur. Diese Eigenschaften können mit dem Konzept des freien Volumens erklärt werden. Das freie Volumen ist der Teil des Volumens, das nicht von den Kettensegmenten (van der Waals-Radien plus das Volumen assoziiert mit Vibrationsmoden) eingenommen wird. Das freie Volumen hat den Charakter molekularer

Fehlstellen. Im Glaszustand ist das freie Volumen klein und ändert sich nur geringfügig mit der Temperatur. Konformationsänderungen erfordern somit im Glaszustand ein sogenanntes kooperatives Verhalten einer großen Anzahl von Segmenten und laufen somit ausgesprochen langsam ab [99].

Mit steigender Temperatur gelangt das Material in den Übergangsbereich. Die Beweglichkeit der Kettensegmente nimmt zu, da zunehmend freies Volumen zur Verfügung steht. Ketten können sich zunehmend schneller in einer energetisch günstigeren Konformation anordnen. In einem mehr oder weniger breiten Bereich nimmt der Speichermodul um Größenordnungen ab, der Verlustmodul kommt in die Größenordnung des Speichermoduls, erreicht ein Maximum und fällt dann ebenso ab. Der Übergangsbereich wird auch als Glasübergangsbereich bezeichnet, die entsprechende Temperatur als Glasübergangstemperatur T_g . Es ist eine logische Konsequenz des molekularen Hintergrundes, daß die Lage der Glastemperatur von der experimentellen Methode, genauer gesagt, von der ihr zuzuordnenden Frequenz, abhängen muß, mit der sie bestimmt wurde. Konsequenterweise muß zwischen der ('statischen') Glastemperatur T_g und der dynamischen Glastemperatur T_α unterschieden werden. Die Verschiebung auf der Temperaturskala als Resultat einer erhöhten Meßfrequenz ist ein fundamentales Phänomen und kann durch das Zeit-Temperatur-Korrespondenzprinzip der Polymerrelaxation beschrieben werden: $G(T_0, t) = G(T, t/a_T)$.

T_0 soll eine Referenztemperatur sein, a_T ein Faktor, der die Verschiebung widerspiegelt. Der Zusammenhang kann mit der WLF – Gleichung [100] beschrieben werden:

$$\log a_T = \log \frac{\omega}{\omega_0} = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (6).$$

Die Größen mit Index 0 kennzeichnen einen zunächst beliebigen Bezugspunkt, die Parameter C_1 und C_2 hängen dann vom Bezugspunkt ab. Wählt man ω_0 sehr klein (etwa 10^{-2} Hz), wird $T_0 \approx T_g$. Für C_1 und C_2 wurden Werte ($C_1 = 17,4$, $C_2 = 51,6$ K) ermittelt, die ursprünglich als universell angenommen wurden. Tatsächlich variiert C_2 beträchtlich, während C_1 etwa konstant ist [101]. Damit ist eine Berechnung der dynamischen Glastemperatur von polymeren Funktionsschichten aus T_g in Abhängigkeit von der Resonanzfrequenz des Sensors ohne zusätzliche Angaben nicht möglich.

Der gummielastische Zustand ist durch eine hohe segmentale Beweglichkeit gekennzeichnet, hervorgerufen durch ein großes freies Volumen, das mit der Temperatur wächst. Der signifikant größere thermische Ausdehnungskoeffizient von gummielastischen Polymeren hat seine Ursache in der Generierung von zusätzlichem freiem Volumen. Die Polymerkette kann alle Konformationen einnehmen, die unter Berücksichtigung der Kettenverschlaufung möglich sind. Deformation kann auf niedrigem energetischen Niveau durch Umordnung von jeweils nur wenigen Kettensegmenten realisiert werden, entsprechend ist der Schermodul nur noch in der Größenordnung von 10^6 Pa. Der Verlustmodul ist vergleichbar groß. Die Relaxationszeiten sind klein. Damit kommt die α - Relaxation, die für den Glasübergang bestimmend ist, in die Größenordnung anderer Relaxationsvorgänge, z. B. der β - Relaxation, die für lokale Bewegungen von Seitengruppen verantwortlich zeichnet und durch andere Aktivierungsenergien und ein anderes Temperatur – Frequenzverhalten charakterisiert ist.

Bei noch höheren Temperaturen können mehr und mehr Ketten die topologischen Einschränkungen überwinden, das Material beginnt zu fließen. Dieses Gebiet ist für Sensoren ungeeignet, zumal bei vielen Materialien die Gefahr der thermischen Zersetzung besteht.

In konsequenter Fortführung der Vorstellungen über Viskoelastizität verhält sich ein viskoelastisches Material bezüglich der Störung durch die akustische Welle glasartig, wenn

$\omega\tau \gg 1$ ist. Die Relaxation ist zu langsam, um den durch die hochfrequente akustische Welle induzierten Spannungszustand abzubauen.

Der Zustand bei T_α ist durch $\omega\tau \approx 1$ gekennzeichnet. Akustische Energie kann sehr effektiv durch die Aktivierung der Relaxationsvorgänge dissipiert werden, der Verlustfaktor durchläuft ein Maximum. Unter diesen Bedingungen wird die akustische Welle in der Funktionsschicht stark gedämpft.

Im gummielastischen Zustand gilt $\omega\tau \ll 1$, die Schicht erfüllt nicht mehr Sauerbrey's Voraussetzung für die Mikrowägung. Wie noch gezeigt wird, kann der Schwingquarz unter bestimmten Umständen stark bedämpft sein. Diese Dämpfung hat jedoch einen anderen Hintergrund als die Dämpfung durch Relaxationsvorgänge in der Funktionsschicht.

'Statisch' muß eine Funktionsschicht bei sonst gleichen Bedingungen durchaus nicht die gleichen Eigenschaften besitzen, wie sie von der akustischen Welle registriert werden. Dies gilt insbesondere für die thermische Ausdehnung der Schicht und den Anteil des freien Volumens. Beide Aspekte haben wichtige experimentelle Konsequenzen. Befindet sich das Schichtmaterial in einem gummielastischen Zustand, werden eventuell von der Filmpräparation herrührende mechanische Spannungen abgebaut. Der gummielastische Zustand ist auch dann besser geeignet, wenn bei verschiedenen Meßtemperaturen gearbeitet wird. Zwar weicht der thermische Ausdehnungskoeffizient der Schicht noch stärker von dem des akustischen Grundelements ab, führt aber nicht zu einer merklichen Verschiebung der Resonanzfrequenz infolge einer Deformation des Substrates. Wegen des größeren freien Volumens und der höheren Kettenbeweglichkeit ist der gummielastische Zustand ebenso aus thermodynamischer und kinetischer Sicht vorteilhaft, weil eine deutlich schnellere und ausgeprägtere Anreicherung des Analyten in der sensitiven Schicht erfolgt.

Die Absorption von Molekülen mit üblicherweise kleinem Molekulargewicht im Vergleich zum Polymer und die molekulare Dispersität hat in der Mehrzahl der Fälle eine Erweichung des Materials (*analyte induced softening* oder *swelling-induced modulus change*) zur Folge. Im Konzept des freien Volumens wird wie bei Temperaturerhöhung auch mit Analytsorption ein zusätzliches freies Volumen geschaffen /98/. Das kann zur Folge haben, daß Relaxationsvorgänge, die ohne Analyt eingefroren sind, aktiviert werden. Insbesondere sind solche von Interesse, die von der akustischen Welle registriert werden /102/. Unter Annahme linearer Zusammenhänge gilt für das fraktionale freie Volumen F (das freie Volumen bezogen auf das Volumen bei T_g):

$$F(T) = F_0 + \alpha_f(T - T_0) \quad (7),$$

$$F(T, V_1) = F_2(T) + \beta' V_1 \quad (8).$$

Der thermische Ausdehnungskoeffizient des Polymers sei α_f , V ist der Volumenbruch des Analyten (Index 1) im Polymer (Index 2), β' ist ein Parameter, der den Volumenbruch des Analyten mit dem freien Volumen in Beziehung setzt. Nach Ferry /98/ sind die Beiträge von Polymer und Analyt zum freien Volumen des Gemisches für die in der chemischen Sensorik typischen geringen Analytkonzentrationen ($V_1 \ll 1$) nicht genau, aber annähernd additiv; β' ist geringfügig kleiner als das fraktionale freie Volumen des Analyten als Flüssigkeit. Die Zunahme des freien Volumens durch Analytsorption ist also grundsätzlich vergleichbar mit der Zunahme des freien Volumens durch Temperaturerhöhung.

Der Unterschied besteht darin, daß die Zunahme des Volumens aufgrund thermischer Ausdehnung den Modul direkt beeinflusst; die Volumenzunahme wird vor allem der Zunahme an freiem Volumen zugeordnet. Die Volumenzunahme infolge Analytsorption verändert den Modul nur in dem mit β' modifizierten Umfang, also nur etwa im Umfang des eingebrachten

freien Volumens. Diese Modifikation ist kürzlich in Revision einer älteren Arbeit /103/ zum *swelling-induced modulus change* Modell eingearbeitet /104/. Martin kombiniert in /102/ beide Effekte Gl. (7) und Gl. (8) und erhält für Gl. (6):

$$\log a_T = -C_1 \left(\frac{\alpha_f (T - T_0) + \beta^s V_1}{F_0 + \alpha_f (T - T_0) + \beta^s V_1} \right) \quad (9).$$

Gl. (9) enthält durch $V_1 = C_V K / \rho_s$ mit dem Verteilungskoeffizienten $K = C_s / C_V$, der die Analytkonzentration C in der Funktionsschicht (Index s) und in der Probe (Index V) ins Verhältnis setzt, dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der Dichte weitere materialspezifische Größen. Die viskoelastischen Kenngrößen einer polymeren Funktionsschicht bezüglich der akustischen Welle sind somit zunächst als weitgehend unbekannt einzustufen. Nach Gl. (9) verschiebt sich der Übergang vom glasartigen zum gummielastischen Verhalten zu höheren Temperaturen desto deutlicher, je höher die Frequenz des akustischen Sensors ist. Funktionsschichten, die aus thermodynamischer Sicht besser gummielastische Eigenschaften zeigen sollten, können sich gegenüber der akustischen Welle noch glasartig verhalten. Dies ist ein wichtiger Aspekt bei der Auswahl polymerer Funktionsschichten. Dagegen werden Polymere mit einem T_g oberhalb der Meßtemperatur auch bezüglich der akustischen Welle glasartig sein.

Analytsoption setzt in der Regel die Glastemperatur herab. Dadurch kann T_α unter die Meßtemperatur sinken, was erhebliche Änderungen der viskoelastischen Parameter der Funktionsschicht nach sich zieht. Ein akustischer Sensor kann dadurch vom gravimetrischen in das nicht-gravimetrische Regime gelangen. Bleibt T_α oberhalb der Meßtemperatur, reagieren QCR – Sensoren auf Schermoduländerungen innerhalb des glasartigen Zustandes nicht signifikant, während diese Änderungen bei SAW – Sensoren eine Änderung der Übertragungsfunktion nach sich ziehen /105/.

Die Beurteilung des Einflusses viskoelastischer Effekte auf das Sensorsignal kommt demnach eine wichtige Bedeutung zu. Die Analyse soll auf der Basis eines allgemeingültigen elektromechanischen Modells erfolgen.

4.5. Das *Transmission-Line*-Modell

Im allgemeingültigen Modell des QCR – Sensors besteht dieser aus einer piezoelektrischen Schicht (dem Schwingquarz), verbunden mit einer Anzahl nicht-piezoelektrischer Schichten, in denen sich eine akustische Welle ausbreitet (Bild 1).

Das Verhalten wird durch die fundamentalen mechanischen und piezoelektrischen Gleichungen sowie ein System von Differentialgleichungen für die mechanische Verschiebung und das elektrische Potential beschrieben /106/. Die Lösung dieser Gleichungen, die erarbeitet wurden, zielen in erster Linie auf die Analyse des unbeschichteten Quarzkristalls für spezielle Geometrien /107/. Sie lösen nicht das Problem des beschichteten Quarzes, zumal mit verlustbehafteten Schichten.

Numerische Methoden, wie die *Finite Element Method* (FEM) und die *Boundary Element Method* (BEM) sind ein anderer Weg, das Problem zu bearbeiten /108/. Sie können spezielle Lösungen sowohl für die harmonische Analyse als auch für das Eigenwertproblem liefern. In einer 2-D-Näherung wurde auch das spezielle Problem des QCR – Sensors mit viskoelastischer Schicht analysiert /109/. Eine der Schwierigkeiten dieser Methode liegt im hohen Aspektverhältnis der Schwingquarzdimensionen und der viskoelastischen Schicht, so daß eine

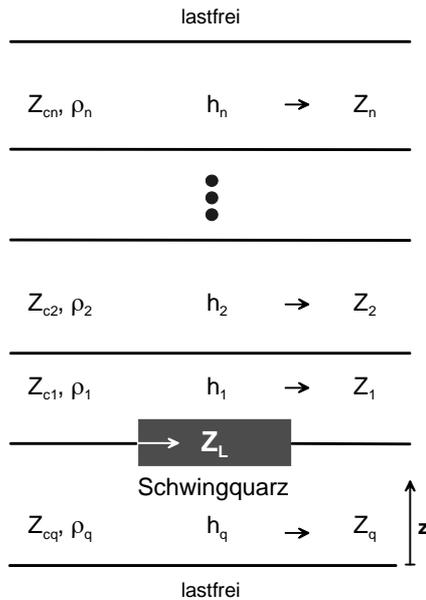


Bild 1: Aufbau eines QCR – Sensors mit multiplen nicht-piezoelastischen Schichten.

und y - Richtung konstant sind. Dies soll separat als *zweite* wichtige Approximation genannt werden. Konsequenterweise werden Ableitungen in diesen Richtungen Null.

Das eingangs erwähnte analytische Problem vereinfacht sich erheblich, die Lösung ist hinreichend beschrieben, inklusive für einen Quarz mit viskoelastischer Schicht /110/ und einen Quarz mit starrer Schicht, die an eine Flüssigkeit angrenzt /111/. Das Verfahren besteht in der Lösung der Wellengleichung im piezoelastischen Schwingquarz und innerhalb der viskoelastischen Schicht unter Anwendung der entsprechenden Randbedingungen an der Grenzfläche zwischen Quarz und Schicht sowie an den beiden Oberflächen und der Berechnung des elektrischen Potentials, der dielektrischen Verschiebung und der mechanischen Spannung, es ist z. B. in /112/ für einen Quarz mit einer einzelnen viskoelastischen Schicht noch einmal zusammengefaßt. Kurz, für die Lösung der Wellengleichung werden zwei harmonische Wellen mit der Frequenz ω und unbekanntem Amplituden A_i und B_i angenommen, die sich in gegensätzlicher Richtung entlang z ausbreiten:

$$u_i(z) = \left(A_i e^{jk_i z} + B_i e^{-jk_i z} \right) e^{j\omega t} \quad (10).$$

Es werden folgende Randbedingungen zugrunde gelegt:

- a) Kontinuität der Partikelverschiebung an den Grenzflächen:

$$u_i(z = h_i) = u_{i+1}(z = h_i) \quad (11.1),$$

- b) Kontinuität in der Scherspannung T an den Grenzflächen:

$$T_i(z = h_i) = T_{i+1}(z = h_i) \quad (11.2),$$

- c) keine Scherspannung an den freien Oberflächen:

$$T(z = 0) = 0 \quad (11.3),$$

$$T(z = \sum h_i) = 0 \quad (11.4),$$

- d) elektrisches Potential an der unteren Elektrode:

$$\phi(z = 0) = \phi_0 e^{j\omega t} \quad (11.5),$$

- e) elektrisches Potential an der oberen Elektrode:

$$\phi(z = h_q) = -\phi_0 e^{j\omega t} \quad (11.6).$$

große Anzahl von Elementen realisiert werden muß, um die notwendige, sehr hohe Frequenzauflösung erreichen zu können.

Das hohe Aspektverhältnis ist wichtiger Ausgangspunkt für die Reduzierung des Problems der Wellenausbreitung auf eine Dimension, die Richtung der Wellenausbreitung normal zur Schwingquarzoberfläche, die als z -Richtung bezeichnet wird. Die finiten lateralen Dimensionen des Schwingquarzes und der Schichten in x - und y -Richtung werden in dieser Näherung als ausreichend groß gegenüber den Dimensionen der Schichten in z -Richtung angenommen, so daß sie als infinit behandelt werden können. Dies ist die *erste* wichtige Approximation.

Die Näherung beinhaltet insbesondere auch, daß die physikalischen Eigenschaften entlang der x -

Tabelle 2: Äquivalenzbeziehung akustischer und elektrischer Wellenausbreitung.

mechanische Spannung	T	\Leftrightarrow	U	elektrische Spannung
Partikelgeschwindigkeit	\dot{u}	\Leftrightarrow	I	elektrischer Strom
akustische Impedanz	$Z_a = T/\dot{u}$	\Leftrightarrow	$Z_{el} = U/I$	elektrische Impedanz

Die analytische Berechnung liefert die elektrische Antwort des beschichteten QCR – Sensors und läßt sich in Form seiner elektrischen Impedanz Z_{el} folgendermaßen formulieren /112/:

$$Z_{el} = \frac{1}{j\omega C_0} \left\{ 1 - \frac{K_q^2}{\alpha_q} \frac{2 \tan(\alpha_q/2) - j\zeta}{1 - j\zeta \cot \alpha_q} \right\} \quad (12).$$

Dabei sind folgende Bezeichnungen gewählt worden:

$$C_0 = \varepsilon_q \frac{A_q}{h_q} \quad K_q^2 = \frac{e_q^2}{\varepsilon_q c_q} \quad \alpha_q = k_q h_q \quad \zeta = \frac{Z_L}{Z_{cq}}$$

mit

$$\varepsilon_q \equiv \varepsilon_{22} \quad e_q \equiv e_{26} \quad c_q \equiv c_{66} + \frac{e_{26}^2}{\varepsilon_{22}} + j\omega \eta_q = c_{q0} + j\omega \eta_q$$

$$k_q = \frac{\omega}{v_q} = \omega \sqrt{\frac{\rho_q}{c_q}} \quad \gamma_q = jk_q \quad v_q = \sqrt{\frac{c_q}{\rho_q}} \quad Z_{cq} = \sqrt{\rho_q c_q} = \rho_q v_q$$

Analog werden für die viskoelastische Schicht i bezeichnet:

$$k_i = \frac{\omega}{v_i} = \omega \sqrt{\frac{\rho_i}{G_i}} \quad \gamma_i = jk_i \quad \varphi_i = k_i h_i = \omega \sqrt{\frac{\rho_i}{G_i}} h_i \quad Z_{ci} = \sqrt{\rho_i G_i}$$

Hier ist C_0 die statische Kapazität, die durch die beiden Elektroden mit der Fläche A_q und dem Quarz als Dielektrikum geformt wird, K_q^2 ist der elektromechanische Kopplungsfaktor, α_q ist die Phasenverschiebung, k_q der Wellenvektor und v_q die Ausbreitungsgeschwindigkeit der akustischen Welle innerhalb des Quarzes, Z_{cq} ist die charakteristische akustische Impedanz des Quarzes, ε_q , e_q und c_q sind die wirksamen Komponenten des Dielektrizitäts- bzw. Piezoelektrizitätstensors und der effektive, piezoelektrisch verstärkte Schermodul des Quarzes. Unter realen Bedingungen ist ein QCR -Sensor verlustbehaftet, so daß c_q und mithin α_q , K_q^2 und Z_{cq} komplexe Größen sind.

In analoger Weise ist k_i der komplexe Wellenvektor für die i -te viskoelastischen Schicht, φ_i die Phasenverschiebung der akustischen Welle in dieser Schicht und Z_{ci} ihre charakteristische akustische Impedanz. Z_L ist die effektive akustische Impedanz, die an der Oberfläche des Quarzes wirkt. Sie wird deshalb auch akustische Oberflächenimpedanz oder akustische Last(impedanz) (*surface acoustic load impedance*) genannt (Tabelle 2).

Mehrschichtanordnungen lassen sich auf analytischem Weg nur schlecht berechnen. Es ist deshalb üblich, mit äquivalenten Ersatzschaltbildern zu arbeiten und die akustische Wellenausbreitung in Analogie zur elektrischen Wellenausbreitung zu behandeln. Piezoelektrische Schichten wie der Quarzkristall sind dann 3x2-Port-Elemente mit zwei

akustischen Ports, Oberseite und Unterseite der Quarzscheibe, und einem elektrischen Port, die beiden Elektroden. Nicht-piezoelektrische Elemente haben nur die zwei akustischen Ports.

Die Lösung der Wellengleichung für die mechanischen Größen erfolgt analog zu Gl. (10):

$$\begin{aligned} T_i(z) &= (\tilde{A}_i e^{jk_i z} + \tilde{B}_i e^{-jk_i z}) e^{j\omega t} \\ \dot{u}_i(z) &= \frac{1}{Z_{ci}} (\tilde{A}_i e^{jk_i z} - \tilde{B}_i e^{-jk_i z}) e^{j\omega t} \end{aligned} \quad (13).$$

Die Zusammenschaltung solcher Elemente führt zum sogenannten *Transmission-Line* (TL)-Modell. Es repräsentiert die eindimensionalen physikalischen Gleichungen der Wellenausbreitung in einer Mehrschichtenanordnung sowie die entsprechenden Randbedingungen. Es beinhaltet insbesondere zunächst keine weiteren Approximationen und kann auf eine beliebige Anzahl von Schichten ohne Einschränkung von deren Dicke oder deren Schermodul angewendet werden.

Es gibt eine Reihe von Ersatzschaltbildern, die zur Einbindung des piezoelektrischen Schwingquarzes verwendet werden können /113/. Hier soll das Modell von Krimholtz, Leedom und Matthaei /114/, kurz das KLM-Modell, Verwendung finden (Bild 2, mittlerer Teil).

Das Ersatzschaltbild vereinigt diskrete und verteilte Elemente. Die Piezoelektrizität des Quarzes wird durch den Transformator mit dem Verhältnis 1:N und dem komplexen Element jX repräsentiert. Mit den entsprechenden Ausdrücken für diese Elemente kann die akustische Impedanz an der Stelle CD in die elektrische Impedanz am Port AB bestimmt werden:

$$Z_{AB} = \frac{1}{j\omega C_0} + jX + \frac{1}{N^2} Z_{CD} \quad (14).$$

Das Impedanzkonzept der Wellenausbreitung verwendet eine Kettenmatrixtechnik. In /115/ werden eine Ausbreitungsmatrix \mathbf{P} und eine Transfermatrix \mathbf{T} verwendet, um die Transformationsmatrix \mathbf{M} zu bestimmen. Auf den Quarzkristall in Bild 2 angewandt ergibt sich:

$$\mathbf{P}_q = \begin{bmatrix} e^{-\gamma_q \frac{h_q}{2}} & 0 \\ 0 & e^{\gamma_q \frac{h_q}{2}} \end{bmatrix} \quad \mathbf{T}_q = \begin{bmatrix} \frac{1}{Z_{cq}} & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \quad \mathbf{M}_q = \mathbf{T}_q^{-1} \mathbf{P}_q^{-1} \mathbf{T}_q \quad (15a,b,c).$$

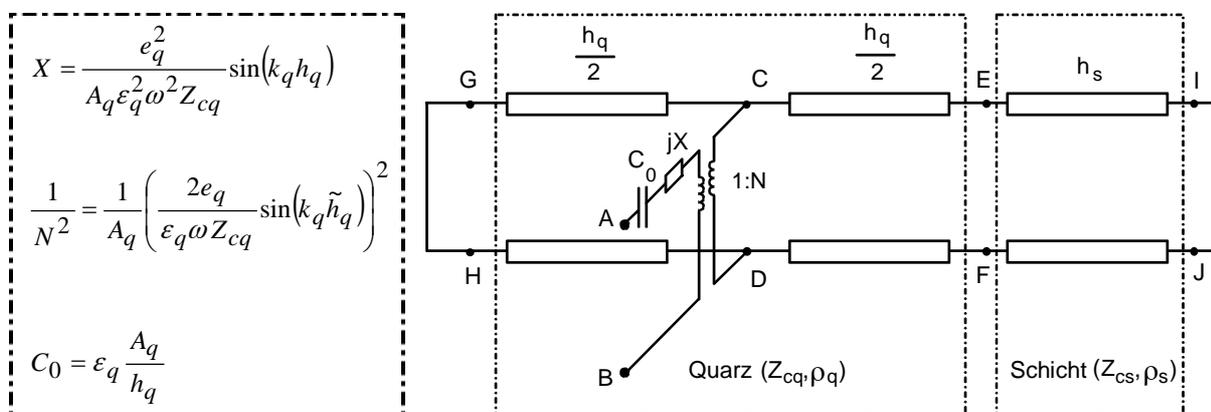


Bild 2: *Transmission-Line* Modell einer piezoelektrischen Schicht (Schwingquarz) mit einer einzelnen nicht-piezoelektrischen Schicht. Die beiden äußeren Oberflächen dieses Verbundschwingers sind lastfrei (akustischer Kurzschluß am Port GH und IJ).

Faßt man die verteilten Elemente als Quadropol mit der Eingangsspannung T_1 und dem Eingangsstrom \dot{u}_1 und der Ausgangsspannung T_0 und dem Ausgangsstrom \dot{u}_0 auf, kann die Transformation mit der Transformationsmatrix \mathbf{M} ausgeführt werden.

Es ergibt sich für die Impedanzwandlung des Quadropols:

$$Z_0 = \frac{T_q}{\dot{u}_q} = Z_{cq} \frac{Z_1 + Z_{cq} \tanh(\gamma_q \tilde{h}_q)}{Z_{cq} + Z_1 \tanh(\gamma_q \tilde{h}_q)} \quad (16),$$

wobei $\tilde{h}_q = h_q/2$ ist. Z_0 ist danach jeweils der Beitrag der linksseitigen und rechtsseitigen verteilten Elemente zur akustischen Impedanz am Port CD und Z_1 jeweils die akustische Last am Port GH bzw. EF. Die Methodik berücksichtigt in eleganter Weise die Randbedingungen an den einzelnen Grenzflächen, so daß die Bestimmung von unbekanntem Parametern entfällt.

Bei Anwendung von Gl. (16) auf die beiden TLs in Bild 2 ergibt sich unter Berücksichtigung des spannungsfreien Ports GH (akustischer Kurzschluß) für Z_{CD} :

$$Z_{CD} = Z_{li} \| Z_{re} = j Z_{cq} \tan\left(k_q \frac{h_q}{2}\right) \left\| \left(\begin{array}{c} Z_{EF} + j Z_{cq} \tan\left(k_q \frac{h_q}{2}\right) \\ Z_{cq} + j Z_{EF} \tan\left(k_q \frac{h_q}{2}\right) \end{array} \right) \right. \quad (17)$$

und für die elektrische Impedanz am Port AB unter Verwendung von Gl. (14):

$$Z_{el} = Z_{AB} = \frac{1}{j\omega C_0} \left\{ 1 - \frac{K_q^2}{\alpha_q} \frac{2 \tan\left(\frac{\alpha_q}{2}\right) - j \frac{Z_{EF}}{Z_{cq}}}{1 - j \frac{Z_{EF}}{Z_{cq}} \cot \alpha_q} \right\} = \frac{1}{j\omega C_0} \left\{ 1 - \frac{K_q^2}{\alpha_q} \frac{2 \tan\left(\frac{\alpha_q}{2}\right) - j \frac{Z_L}{Z_{cq}}}{1 - j \frac{Z_L}{Z_{cq}} \cot \alpha_q} \right\} \quad (18).$$

Gl. (18) ist identisch mit Gl. (12), da am Port EF die akustische Last Z_L wirkt. Gl. (12) oder Gl. (18) enthalten außer Größen, die allein durch den Schwingquarz bestimmt sind, als 'fremde' Größe nur die akustische Last Z_L am Port EF. Sie spielt die zentrale Rolle für die Arbeitsweise von Quarzkristallresonatoren als Sensor. Anders ausgedrückt, *ein QCR – Sensor ist sensitiv gegenüber der akustischen Last, die an seiner Oberfläche wirkt.*

Es ist sinnvoll und ohne Näherung möglich, Gl. (18) so umzuwandeln, wie es einer Parallelschaltung $Z_{el} = (j\omega C_0)^{-1} \| Z_m$ des Kondensators C_0 mit einer komplexen Impedanz Z_m entspricht:

$$Z_m = Z_{mq} + Z_{mL} = \frac{1}{j\omega C_0} \left(\frac{\frac{\alpha_q}{K_q^2}}{2 \tan\left(\frac{\alpha_q}{2}\right)} - 1 \right) + \frac{1}{j\omega C_0} \frac{\alpha_q}{4K_q^2} \frac{j\zeta}{1 - \frac{j\zeta}{2 \tan\left(\frac{\alpha_q}{2}\right)}} \quad (19).$$

Z_m repräsentiert eine elektrische Impedanz, die durch die mechanische Bewegung des piezoelektrischen Quarzes entsteht und wird deshalb dynamische Impedanz (*motional impedance*) genannt. Für das Funktionsprinzip von QCR – Sensoren ist es von Bedeutung, daß Gl. (19) in zwei Summanden zerlegt werden konnte. Z_{mq} beschreibt den unbelasteten Quarz. Z_{mL} ist eine additive komplexe dynamische Last. Sie ist das elektrische Analogon zur

akustischen Impedanz Z_L am Port EF, der Zusammenhang wird nur durch Quarzgrößen bestimmt. Es ist fundamental für das Sensorprinzip, daß sich diese Quarzgrößen weder durch die Funktionalisierung des Sensors noch durch die Wechselwirkung des Sensors mit der Probe ändern. Dies ist die *dritte* wichtige Annahme, die der Beschreibung des Sensors mit dem TL-Modell zugrunde liegt.

Die verschiedenen Impedanzen dürfen nicht miteinander verwechselt werden, deshalb ist im vorliegenden Text mit elektrischer Impedanz die Impedanz des Schwingquarzes am Port AB gemeint, entsprechend ist die (elektrische) Admittanz $Y_{el} = 1/Z_{el}$ am Port AB. Die Bezeichnung (effektive) akustische Impedanz Z_i wird für die akustische Impedanz einer Schicht verwendet. Mit akustischer Last Z_L wird dagegen die akustische Oberflächenimpedanz bezeichnet, die an einer bestimmten Oberfläche wirkt, wobei deren Ursprung nicht von Interesse ist. Sie kann also auch durch ein Arrangement verschiedener einzelner Schichten hervorgerufen werden. Nach Gl. (18) oder Gl. (19) ist insbesondere die akustische Last an der Oberfläche des Schwingquarzes von Interesse.

Gl. (12) bzw. Gl. (18) sowie Gl. (19) sind exakt innerhalb der eindimensionalen Näherung und beschreiben vollständig das elektrische Verhalten eines QCR – Sensors mit multiplen viskoelastischen Schichten.

Das Verfahren bei multiplen Schichten besteht darin, durch Verknüpfung der Transformationsmatritzen \mathbf{M}_i die akustische Oberflächenlast zu ermitteln, startend von einer bekannten äußeren Last:

$$\begin{pmatrix} T_1(z) \\ \dot{u}_1(z) \end{pmatrix} = \mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{M}_2 \cdot \dots \cdot \mathbf{M}_n \begin{pmatrix} T_{n+1}(z+h_i) \\ \dot{u}_{n+1}(z+h_i) \end{pmatrix} \quad (20)$$

Entsprechend des Formalismus Gl. (15) und Gl. (16) ergibt sich analog zu Gl. (16) für die akustische Impedanz Z_i einer Schicht i , an deren Eingang die akustische Last Z_{i+1} wirkt:

$$Z_i = Z_{ci} \frac{Z_{i+1} + Z_{ci} \tanh(\gamma_i h_i)}{Z_{ci} + Z_{i+1} \tanh(\gamma_i h_i)}$$

oder unter Einbeziehung der Definition für die charakteristische Impedanz:

$$Z_i = \sqrt{\rho_i G_i} \frac{Z_{i+1} + j\sqrt{\rho_i G_i} \tan\left(\omega \sqrt{\frac{\rho_i}{G_i}} h_i\right)}{\sqrt{\rho_i G_i} + jZ_{i+1} \tan\left(\omega \sqrt{\frac{\rho_i}{G_i}} h_i\right)} \quad (21)$$

Für eine einzelne Schicht mit lastfreier Oberfläche vereinfacht sich Gl. (21) zu /115/:

$$Z_L = j\sqrt{\rho_s G_s} \tan\left(\omega \sqrt{\frac{\rho_s}{G_s}} h_s\right) = jZ_{cs} \tan\left(\omega \frac{\rho_s}{Z_{cs}} h_s\right) = jZ_{cs} \tan(\varphi_s) \quad (22)$$

$$\text{mit } \varphi_s = \omega \sqrt{\frac{\rho_s}{G_s}} h_s \quad (23)$$

Es gibt eine Reihe anderer Darstellungen, die zu analogen Ergebnissen führen, sofern nicht bereits im Ansatz Näherungen angenommen oder Bedingungen eingeführt wurden, die für spezielle Problemstellungen zutreffen /116/. Zwei dieser Approximationen sind das modifizierte Butterworth-Van Dyke Ersatzschaltbild /117/ und das sogenannte *Acoustic Load-Konzept* /118/.

4.6. Das modifizierte Butterworth-Van Dyke Modell

In der Nähe der Resonanz des Schwingquarzes kann Z_{mq} in Gl. (19) durch Näherung der tan-Funktion gemäß

$$\tan\left(\frac{\alpha_q}{2}\right) \approx \frac{4\alpha_q}{\pi^2 - \alpha^2} \quad (24)$$

durch

$$Z_{mq} = R_q + j\omega L_q + \frac{1}{j\omega C_q} + \frac{1}{j\omega(-C_0)} = R_q + j\omega L_q + \frac{1}{j\omega C_q} \quad (25)$$

ersetzt werden. Nimmt man weiterhin eine kleine akustische Last an ($\zeta \ll 2 \tan \frac{\alpha_q}{2}$) an, vereinfacht sich auch der zweite Term in Gl. (19):

$$Z_{mL} = \frac{1}{\omega C_0} \frac{\alpha}{4K^2 Z_{cq}} Z_L \quad (26).$$

Daraus ergibt sich das modifizierte BVD Modell (Bild 3) mit $C_0 \parallel Z_m$ und R_q , L_q und C_q gemäß:

$$R_q = \frac{\eta_q \pi^2 h_q}{8A_q e_q^2} = \frac{\eta_q}{c_{q0} C_q} \quad L_q = \frac{\rho_q h_q^3}{8A_q e_q^2} = \frac{1}{\omega_0^2 C_q} \quad C_q = \frac{8A_q e_q^2}{\pi^2 h_q c_q} \quad (27a,b,c).$$

Die Ersatzelemente sind hier direkt aus dem TL-Modell entwickelt worden. Im Gegensatz zu /111/ wird das Element $(-C_0)$ im Serienkreis nicht vernachlässigt. Damit entfällt die Notwendigkeit, die Serienresonanz zur Definition der Induktivität L_q heranzuziehen und es treten keine Abweichungen in der Parallelresonanz auf /119/. Das BVD-Modell hat eine weite Verbreitung gefunden und kann in vielen Fällen zu einer genügend genauen theoretischen Voraussage herangezogen werden /120,121/.

Besonders kann das BVD-Modell auch zur Verdeutlichung der verschiedenen Resonanzfrequenzen des Schwingquarzes genutzt werden. Mit der Impedanz $Z_{el} = R + jX$ und der Admittanz $Y_{el} = G_{el} + jB$ eines unbeschichteten ($Z_{mL} = 0$) verlustbehafteten Quarzes können verschiedene Resonanzfrequenzen definiert werden /122/.

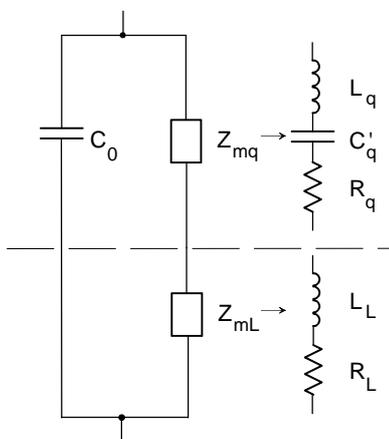


Bild 3: Modifiziertes BVD-Ersatzschaltbild.

Für die Verwendung von Schwingquarzen als QCR – Sensoren ist wesentlich, daß sich die verschiedenen Resonanzfrequenzen nicht identisch ändern, wenn sich die akustische Last ändert /123/. Dies ist in Bild 4a bei variierendem Real- und Imaginärteil der akustischen Last mit $G' = G''$ und in Bild 4b bei variierendem Realteil der akustischen Last mit $\text{Im}(Z_L) = 100\,000 \text{ Pa s m}^{-1}$ dargestellt. Es ist offensichtlich, daß die exakten Meßbedingungen bekannt sein müssen, um die ermittelte Frequenzverschiebung bewerten zu können. Dies gilt insbesondere dann, wenn der QCR – Sensor durch eine viskoelastische Schicht oder eine angrenzende Flüssigkeit gedämpft wird.

Tabelle 3: Ausgewählte Resonanzfrequenzen eines Schwingquarzes.

f_r	Serienresonanz	$ Z \approx \text{Min}$	$X = 0$	$B = 0$
f_a	Parallelresonanz	$ Z \approx \text{Max}$	$X = 0$	$B = 0$
f_s	Serienresonanz			$G \rightarrow \text{Max}$
f_p	Parallelresonanz		$R \rightarrow \text{Max}$	
f_m	Serienresonanz		$ Z \rightarrow \text{Min}$	$ Y \rightarrow \text{Max}$
f_n	Parallelresonanz		$ Z \rightarrow \text{Max}$	$ Y \rightarrow \text{Min}$

Ausführlich sind die Besonderheiten und Beziehungen der verschiedenen Resonanzfrequenzen in /112/ behandelt. Die Position auf der Admittanzkurve, die durch das Maximum des Realteils der elektrischen Admittanz definiert ist, weist danach drei Vorzüge auf. Die Resonanzfrequenz f_s ist nicht vom äquivalenten Widerstand abhängig, f_s ist nicht von Streukapazitäten, die parallel zu C_0 wirken, abhängig und R entspricht dem Reziproken des Realteils der Admittanz bei dieser Frequenz. Der Nachteil dieser Position besteht darin, daß klassische Oszillatoren nicht bei dieser Frequenz schwingen /124/.

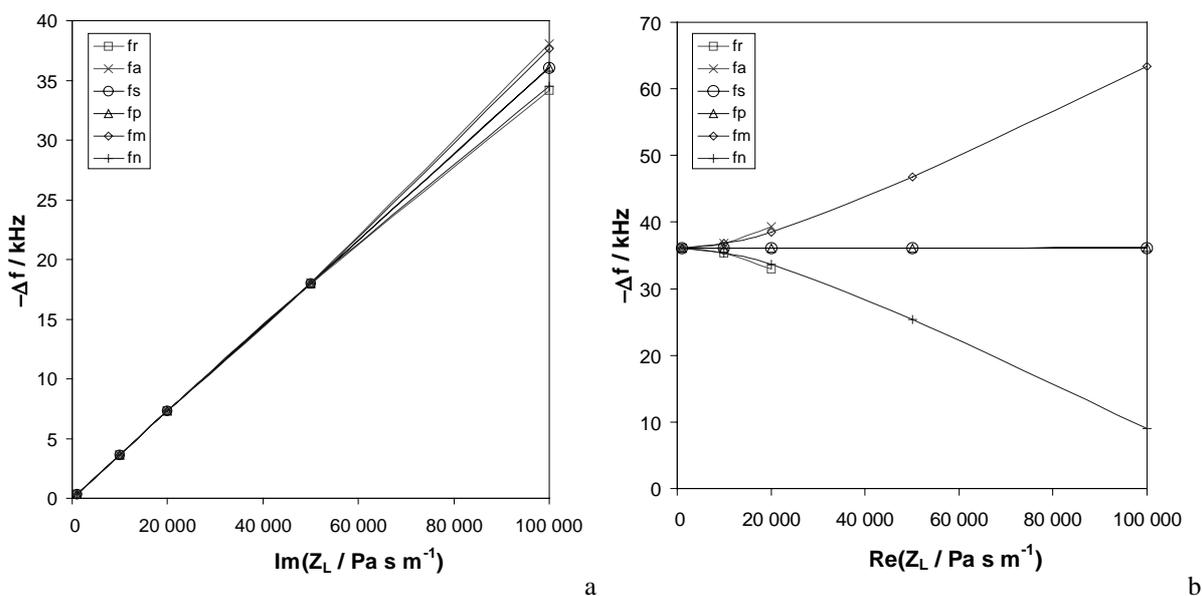


Bild 4: Änderung der Resonanzfrequenzen nach Tabelle 3 bei steigendem Real- und Imaginärteil der akustischen Last Z_L mit $G' = G''$ (a) und steigendem Realteil der akustischen Last mit $\text{Im}(Z_L) = 100\,000 \text{ Pa s m}^{-1}$ (b).

4.7. Das Acoustic-Load-Konzept

Das *Acoustic-Load* (AL)-Konzept basiert auf Gl. (19) und verbindet die akustische Last direkt mit den zwei meßtechnisch wichtigen Größen, der Änderung der Resonanzfrequenz des Sensors und der Änderung des dynamischen Widerstandes, der der Dämpfung des Sensors äquivalent ist. Dazu werden die Bedingungen der Serienresonanz beim Maximum des Realteils der Admittanz in der Näherung kleiner akustischer Lasten

gemäß Gl. (26) und eines praktisch verlustfreien Quarzes ($c_{q0} \gg \omega \eta_q$) sowie unter Nutzung von Gl. (24) auf Gl. (19) angewendet. Das AL-Konzept gilt demnach für f_s lt. Tabelle 3:

$$\frac{\Delta f_s}{f_0} = -\frac{\text{Im}(Z_L)}{\pi Z_{cq}} \quad \frac{\Delta R}{2\omega_0 L_q} = \frac{\text{Re}(Z_L)}{\pi Z_{cq}} \quad (28a, b).$$

Danach führt der Realteil von Z_L ausschließlich zur Erhöhung des äquivalenten Widerstandes R , während der Imaginärteil von Z_L ausschließlich eine Verschiebung der Resonanzfrequenz f_s zur Folge hat /125/. Gl. (28) gilt also nicht für die anderen charakteristischen Punkte des Impedanz/Admittanzspektrums. Fortan beziehen sich deshalb alle Angaben zur Verschiebung der Resonanzfrequenz auf die im Maximum des Realteils der Admittanz, und auf den Index s wird verzichtet.

Die Proportionalitätsfaktoren beinhalten nur Quarzgrößen und die mechanische Resonanzfrequenz des unbeschichteten Schwingquarzes. Da die Frequenzabhängigkeit von Z_L schwach ist (nicht in der Nähe der Filmresonanz), im Bereich typisch untersuchter Effekte ändert sich Z_L weniger als 1% mit ω , kann das AL-Konzept auf das modifizierte BVD-Modell angewendet werden. Z_{mL} wird in eine ohmsche Komponente R_L und eine induktive Komponente L_L zerlegt. Diese werden mit R_q und L_q zusammengefaßt und damit die Struktur des BVD-Modells hergestellt.

Beide Werte, Δf und ΔR können mit modernen Oszillatorkonzepten ermittelt werden /124/, allerdings ist eine Kalibrierung notwendig, da Oszillatoren gewöhnlich nicht bei f_s schwingen /84,121/. Eine Kalibriermessung ist ohnehin notwendig, um f_0 und L_q des unbeschichteten Quarzes zu bestimmen. Danach aber entfällt die zeitaufwendige Messung des Impedanzspektrums um die Resonanzfrequenz des Sensors, wie sie bei Anwendung des TL-Modells üblich ist. ΔR kann beispielsweise aus der Verstärkung abgeleitet werden, die für die Aufrechterhaltung einer bestimmten Amplitude der elektrischen Oszillation notwendig ist. Die QCM-D-Technik /126/ arbeitet mit dem Dissipationsfaktor, der aus dem Abklingverhalten der elektrischen Schwingungen des Sensors nach Abschalten der elektrischen Energiezuführung ermittelt wird und eine zu ΔR analoge Information trägt. Ein auf QCR – Sensoren zugeschnittenes miniaturisiertes Netzwerkanalysatorkonzept ermittelt das komplexe Impedanzspektrum in einem Bereich um die Serienresonanz herum und erlaubt die Selektion von Δf und ΔR /127/.

Die Behandlung der akustischen Last erfolgt im AL-Konzept analog zum TL-Modell entsprechend Gl. (15, 20-23). Von Behling et al. wurde in /125/ eine Notation von Gl. (22) vorgeschlagen, die den Beitrag von Masse und akustischer Phasenverschiebung zur akustischen Last trennt. In dieser Notation lautet Gl. (22) für eine einzelne lastfreie Schicht:

$$Z_L = j\omega\rho_s h_s \frac{\tan\varphi_s}{\varphi_s} = jMV \quad (29).$$

$M = \omega\rho_s h_s$ repräsentiert den Masseeffekt (*mass factor*), ist reell und unabhängig von viskoelastischen Einflüssen. $V = \tan\varphi_s/\varphi_s$ ist der akustische Faktor (*acoustic factor*) und ein Maß für viskoelastische Effekte, die über die Beeinflussung der Phasenverschiebung der akustischen Welle wirksam werden. Der akustische Faktor ist komplex $V = V' + jV''$. Ist die Phasenverschiebung der akustischen Welle φ_s in der Schicht gering, kann die tan-Funktion durch ihr Argument angenähert werden. Voraussetzung dafür sind ein hinreichend großer, praktisch reeller Schermodul und eine hinreichend geringe Schichtdicke, das entspricht Sauerbrey's Forderung nach einer starren, dünnen Schicht. Gl. (29) vereinfacht sich zu:

$$Z_L^{rigid} = j\omega\rho_s h_s \quad (30).$$

Tabelle 4: Akustische Last, Frequenzverschiebung und Widerstandsänderung für die Sonderfälle dünne, starre Schicht und semi-infinite, rein viskose Flüssigkeit nach dem *Acoustic-Load* Konzept.

	akustische Last, Z_L	Δf	ΔR
starre Schicht	$Z_L^{rigid} = j\omega\rho_s h_s$	$\Delta f^{rigid} = -2 \frac{f_0^2}{Z_{cq}} \rho_s h_s$	$\Delta R^{rigid} = 0$
Newtonsche Flüssigkeit	$Z_L^{liquid} = (1+j)\sqrt{\frac{\omega\rho_l\eta_l}{2}}$	$\Delta f^{liquid} = -2 \frac{f_0^{3/2}}{Z_{cq}} \sqrt{\frac{\rho_l\eta_l}{4\pi}}$	$\Delta R^{liquid} = 8\pi L_q \frac{f_0^{3/2}}{Z_{cq}} \sqrt{\frac{\rho_l\eta_l}{4\pi}}$

Für eine semi-infinite Flüssigkeit mit $G = jG'' = j\omega\eta_l$ vereinfacht sich Gl. (22) zu:

$$Z_L^{liquid} = \sqrt{j\omega\rho_l\eta_l} = (1+j)\sqrt{\frac{\omega\rho_l\eta_l}{2}} \quad (31)$$

Bei einer rein viskosen Flüssigkeit sind demnach die Beiträge zum Real- und Imaginärteil der akustischen Last identisch. Wendet man Gl. (30) und Gl. (31) auf Gl. (28a) an, ergeben sich die bekannten Gleichungen von Sauerbrey und Kanazawa. Das AL-Konzept bietet aber mit Gl. (28b) außerdem Aussagen zur Änderung des äquivalenten Widerstandes, die in Tabelle 4 zusammengefaßt sind.

Durch den Vergleich von Δf und ΔR ist es prinzipiell möglich, gravimetrische und viskose Beiträge zur Frequenzverschiebung zu trennen.

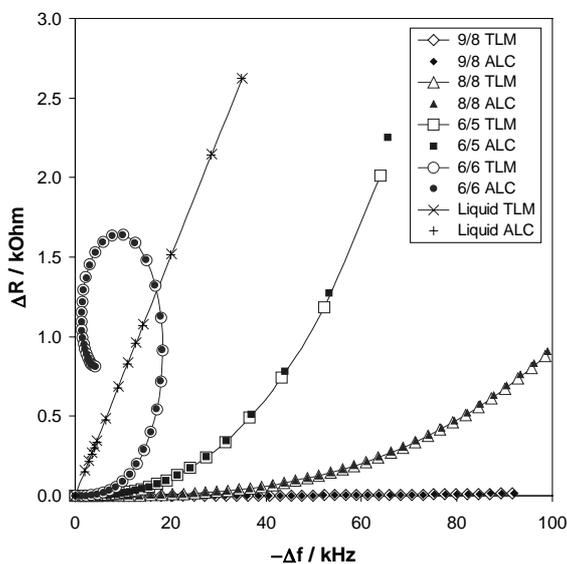


Bild 5: Vergleich der berechneten Werte für die Frequenzverschiebung Δf und die Widerstandsänderung ΔR nach dem *Transmission-Line* Modell (TLM) und dem *Acoustic-Load* Konzept für eine einzelne Schicht mit verschiedenen Schermoduli und eine semi-infinite Newtonsche Flüssigkeit. Die Schermoduli sind in der Legende entsprechend $\log_{10}(G'/\text{Pa})/\log_{10}(G''/\text{Pa})$ angegeben, die Schichtdicke wächst äquidistant (9/8 - und 8/8 - 100 nm, 6/6 - 50 nm, 6/5 - 25 nm), die Viskosität von 1 - 300 cP.

Im Bild 5 ist ein Vergleich von Berechnungen mit dem TL-Modell und dem AL-Konzept für einen einfachen viskoelastischen Film mit verschiedenen viskoelastischen Eigenschaften und eine semi-infinite Flüssigkeit zusammengefaßt [128]. Die Notation des komplexen Schermoduls der Schicht erfolgt in der Form $\log_{10}(G'/\text{Pa})/\log_{10}(G''/\text{Pa})$, der schräge Strich hat die Funktion eines Separators, nicht eines Bruchstriches.

Das AL-Konzept ist in beinahe allen praktisch relevanten Fällen ausreichend genau, größere Abweichungen vom TL-Modell treten nur für gummielastische Schichten mit sehr geringen viskosen Verlusten auf. Sie fallen größer für den Ersatzwiderstand und kleiner für die Frequenzverschiebung aus. Im meßtechnisch sehr relevanten Bereich bis 500Ω ist der relative Fehler des AL-Konzepts kleiner 1% in Δf und kleiner 4% in ΔR . Es ist damit für die meisten Analysen ausreichend.

4.8. Viskoelastische Beiträge

Die akustische Welle, die sich in einem chemischen akustischen Mikrosensor ausbreitet, dringt in die aufgebrauchte Funktionsschicht ein und testet die mechanischen Eigenschaften der Funktionsschicht, seine Dicke und die akustische Impedanz an der Schichtoberseite. Änderungen in der Masse der Schicht, der Schichtdicke, in ihrem Schermodul oder Änderungen der akustischen Last an der Oberseite der Schicht erscheinen nicht als lineare Änderungen in der elektrischen Impedanz des Sensors. Sie werden über die akustische Last an der Oberfläche des akustischen Wandlers vermittelt. Die akustische Last trägt auch alle Informationen über Änderungen in den genannten Größen, die durch eine Wechselwirkung zwischen der Funktionsschicht mit der Probe hervorgerufen werden, unabhängig davon, ob es sich um eine reine Masseänderung oder um eine reine Viskositätsänderung einer angrenzenden Flüssigkeit handelt oder ob der Meßeffect von einer Änderung mechanischer Schichteigenschaften hervorgerufen bzw. begleitet wird.

Für Chemosensoren ist die Beschichtung mit einer einzelnen Funktionsschicht typisch. Gl. (22) oder Gl. (29) beschreibt die akustische Last, die die Funktionsschicht erzeugt, wenn das den Sensor umgebende Medium ein Gas ist. In Bild 6 ist die Funktion für einen 10 MHz Quarz dargestellt, getrennt nach Imaginär- und Realteil von Z_L . Entsprechend Gl. (28a,b) sind auch die zugehörigen Werte Δf und ΔR für den verwendeten Schwingquarz angegeben. Zur Reduzierung der Anzahl der Variablen auf zwei wurde die Dichte der Funktionsschicht auf einen typischen Wert von 1000 kg m^{-3} festgelegt. Die viskoelastischen Eigenschaften, die sich in G' und G'' repräsentieren, sind so kombiniert worden, wie sie den typischen, im Kapitel "Viskoelastische Schichten" beschriebenen Werten eines Polymers entsprechen. Im Detail können also die Plots anders aussehen, an ihrer grundsätzlichen Form ändert sich nichts. Sie sind gekennzeichnet durch zwei verschiedene Regionen, eine plane Fläche und eine Region mit signifikanten Maxima.

Im Bild 6 des Imaginärteils von Z_L ist die Ebene geneigt, der Anstieg entspricht der der Sauerbrey-Geraden. $\text{Im}(Z_L)$ ändert sich mit der Schichtdicke nahezu unabhängig vom Schermodul der Schicht. $\text{Re}(Z_L)$ ist annähernd Null innerhalb dieser Region. Das ist die gravimetrische Region, wo der Schwingquarz im gravimetrischen Regime arbeitet.

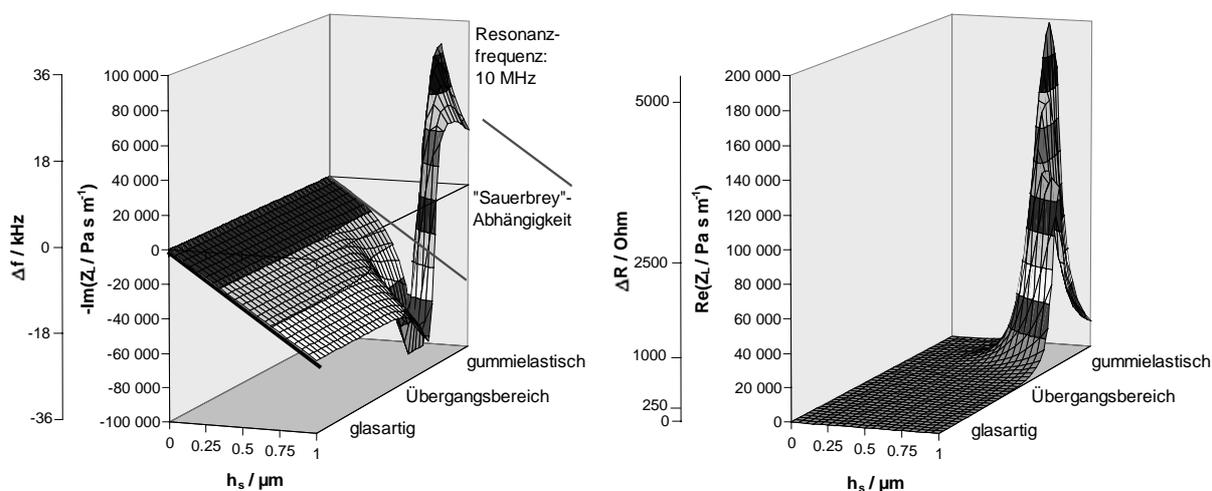


Bild 6: Imaginär- und Realteil der akustischen Last eines einzelnen Films mit $\rho_s = 1000 \text{ kg m}^{-3}$ auf einem 10 MHz Schwingquarz nach Gl. (22) und die Frequenz- und Widerstandsänderung nach Gl. (28). Zur Verdeutlichung der eingeschränkten Gültigkeit der Sauerbreygleichung (1) ist deren Verlauf zusätzlich aufgenommen.

Diese (geneigte) Ebene wird mit dem gleichzeitigen Übergang zu größeren Schichtdicken und zum gummielastischen Zustand des Polymers durch einen deutlich ausgeprägten Graben bzw. den Fußpunkt eines Berges begrenzt. Hier beginnt die nicht-gravimetrische Region, in der der Schwingquarz im nicht-gravimetrischen Regime arbeitet. Der Fußpunkt des Grabens wandert mit zunehmender Steifigkeit der Schicht zu größeren Schichtdicken. Dem Graben folgt ein steiler Anstieg im Plot von $\text{Im}(Z_L)$, der $\text{Re}(Z_L)$ -Plot erreicht hier sein Maximum. Die akustische Last hängt empfindlich vom Schermodul und der Schichtdicke ab. Insbesondere bewirkt eine geringfügige Verringerung des Schermoduls selbst bei unveränderter Schichtdicke eine signifikante Veränderung von $\text{Im}(Z_L)$ und damit auch von Δf . Dies wird gewöhnlich als viskoelastischer Beitrag zur Frequenzantwort bezeichnet. Er ist begleitet von einem deutlichen Anstieg des äquivalenten Widerstandes. Wie aus Gl. (29) hervorgeht, ist dafür eine signifikante Phasenverschiebung der akustischen Welle beim Passieren der Schicht erforderlich. Dafür ist nach Gl. (23) nicht allein die Schichtdicke verantwortlich, deshalb ist es üblich, von akustisch dünnen und akustisch dicken Schichten zu sprechen /102/. Bei akustisch dünnen Schichten ist die Phasenverschiebung gering, die gesamte Schicht schwingt annähernd synchron mit der Oberfläche des Schwingquarzes. Bei QCR – Sensoren ist dies identisch mit dem gravimetrischen Regime. Dies gilt nicht für SAW – Sensoren. Wegen der Art der Wellenausbreitung arbeitet ein SAW – Sensor auch dann nicht streng gravimetrisch, wenn der Film akustisch dünn ist. Im Gegensatz zu QCR – Sensoren dürfen sich seine Materialparameter nicht ändern, wenn sich das Polymer bzgl. der akustischen Welle glasartig verhält /105/. Ist der Film akustisch dick, kann die Phasenverschiebung der akustischen Welle nicht mehr vernachlässigt werden. Die Filmoberfläche bleibt gegenüber der treibenden Substrat-Film-Grenzfläche zurück, die Partikelverschiebung innerhalb der Filmes ist nicht mehr gleich. Schermoduländerungen können die Wirkung von Dickenänderungen übersteigen, insbesondere, wenn sich der Film (akustisch) gummielastisch verhält. Bei einer Phasenverschiebung von $\pi/2$ spricht man von Filmresonanz /102/. Hier erreicht $\text{Re}(Z_L)$ ein Maximum.

Viskoelastische Beiträge und Masseänderung haben im für Sensoranwendungen interessanten Bereich die gleiche Richtung, repräsentiert in $V > 1$ in Gl. (29). Der viskoelastische Effekt verstärkt den Masseffekt, oder in der Sprache des gravimetrischen Sensors, er verstärkt die

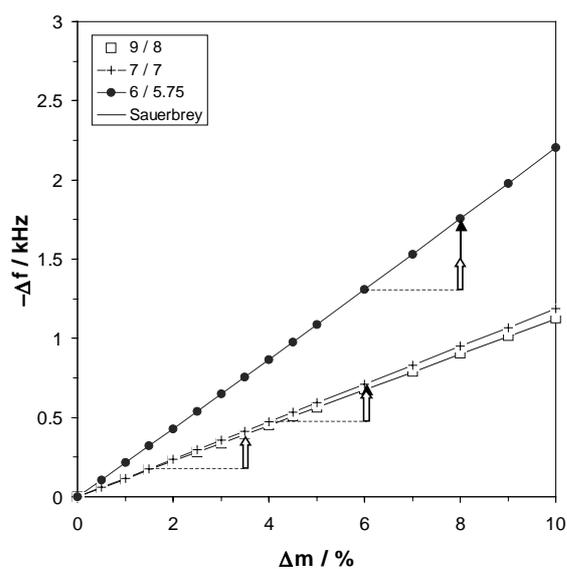


Bild 7: Frequenzverschiebung bei Analysorsorption ohne Änderung der Filmeigenschaften ($f_0 = 10$ MHz, initiale Filmdicke $h_{s,0} = 500$ nm). Die Pfeile symbolisieren den Masse- und den viskoelastischen Anteil.

Massesensitivität /130/. Wenn die Massezunahme gegenüber der Masse der Funktionsschicht klein ist und wenn sich die Materialeigenschaften der Schicht infolge der Massezunahme nicht ändern, ist V annähernd konstant.

Dies ist in Bild 7 für einige Beispiele verdeutlicht /129/. Die initiale Filmdicke ist 500 nm, die Resonanzfrequenz des unbeschichteten Quarzes ist 10 MHz. Das (9/8)- Beispiel ($G' = 10^9$ Pa, $G'' = 10^8$ Pa) repräsentiert einen glasartigen Film, das (7/7)- Beispiel ($G' = 10^7$ Pa, $G'' = 10^7$ Pa) ein Polymer im Übergangsbereich, und das 6/5.75-Beispiel ($G' = 10^6$ Pa, $G'' = 10^{5.75}$ Pa) ein gummielastisches Polymer. Die offenen Pfeile symbolisieren den Beitrag der Masseänderung zur Frequenzverschiebung, die schwarzen Pfeile den viskosen Beitrag.

Wie erwartet, der glasartige Film zeigt keine signifikanten viskoelastischen Beiträge, die Kurve überlappt mit der Sauerbreyfunktion. Dagegen sind die Masse- und viskoelastischen Beiträge zur Frequenzverschiebung beim gummielastischen Film gleich groß. Die gemessene Frequenzänderung kann unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit als lineare Funktion der Masseänderung angenähert werden. Konsequenterweise kann aus einer (annähernd) linearen Beziehung zwischen gemessener Frequenz- und Masseänderung oder im Falle chemischer Sensoren zwischen Frequenzänderung und Analytkonzentration nicht auf das gravimetrische Regime geschlossen werden. Änderungen viskoelastischer Filmeigenschaften durch Analytsorption, wie sie durch Gl. (9) vorausgesagt werden, führen zu zusätzlichen viskoelastischen Beiträgen, die in Bild 7 nicht berücksichtigt sind. Selbst unter diesen Bedingungen kann sich die Frequenz noch in einem genügend großen Konzentrationsbereich annähernd linear verhalten und das gravimetrische Regime vortäuschen. Im Sensoreinsatz würde die Anwendung der Sauerbreybeziehung zu einem zu hohen Wert der Analytkonzentration oder daraus abgeleiteter Größen wie den Verteilungskoeffizienten K führen, wenn der Sensor sein gravimetrisches Regime verlassen hat. Der Fehler der gravimetrischen Masse- bzw. Schichtdickenberechnung ergibt sich zu /125/:

$$\frac{\Delta m_{s,grav} - \Delta m_s}{\Delta m_s} = \frac{\rho_s h_{s,grav} - \rho_s h_s}{\rho_s h_s} = \operatorname{Re} \left(\frac{\tan \varphi_s}{\varphi_s} \right) - 1 = \operatorname{Re}(V) - 1 \quad (32).$$

Da der Übergang zwischen gravimetrischem und nicht-gravimetrischem Regime nicht scharf ist, kann je nach Sensoranwendung ein akzeptabler Fehler durch viskoelastische Beiträge definiert und damit die Gültigkeitsgrenzen der Sauerbreygleichung festgelegt werden.

Viskoelastische Beiträge zur Frequenzverschiebung haben systematischen Charakter und können durch eine geeignete Kalibrierung des Sensors korrigiert werden. Diese Methode ist jedoch zeitaufwendig und nur anwendbar bei einem dominanten Analyten. Ansonsten bleibt die Schermoduländerung unbestimmt.

Im AL-Konzept werden viskoelastische Effekte berücksichtigt, allerdings müssen die Scherparameter vor und nach der Analytsorption bekannt sein. Leider ist dies in der Mehrzahl der Fälle nicht gegeben.

Eine praktikable Methode, um viskoelastische Beiträge abschätzen zu können, beruht auf der gleichzeitigen Auswertung der Frequenzverschiebung und der Widerstandsänderung. Zur Vereinfachung wird hier und im restlichen Verlauf dieses Abschnittes im Gegensatz zu Gl. (28a) eine Verringerung der Resonanzfrequenz mit einem positiven Δf angegeben. Die Analyse kann in einem Vier-Quadranten-Diagramm zusammengefaßt werden (Bild 8) /105/. Im I. Quadranten sind die beiden Meßgrößen aufgetragen, die Frequenzverschiebung Δf auf der Abszisse und die Widerstandsänderung ΔR auf der Ordinate. Die Frequenzverschiebung ist nicht die unabhängige Variable, das ist die Schichtdicke, die hier die Ordinate des IV. Quadranten bildet. Sie ist aber nicht bekannt und muß ermittelt werden und wird deshalb wie eine abhängige Größe behandelt. Der III. Quadrant zeigt die viskoelastischen Beiträge zur gemessenen Frequenz und der II. Quadrant den Quotienten von ΔR und Δf .

Wenn ein Film auf das Quarzsubstrat aufgebracht wird, ändern sich ΔR und Δf in definierter Weise (I). Jede Kurve der ausgewählten G'/G'' -Kombinationen, die alle denselben Verlustfaktor aufweisen (nicht jede muß praktische Relevanz haben), spiegelt sich in einer charakteristischen Kurve ΔR über Δf wider. Der Widerstandsanstieg der glasartigen Schicht ist klein gegenüber den der anderen Schichten, obwohl der Verlustmodul höher angenommen wurde als er für solche Schichten erwartet werden kann. Ein Quervergleich mit G'/G'' -Kombinationen mit einem anderen Verlustfaktor zeigt ein ähnliches Bild, die Absolutwerte

der Widerstandsänderung sind jedoch anders /105/. Für gleiche Werte des Speichermoduls fällt ΔR anfangs desto größer aus, je größer der Verlustmodul ist.

Ist der Verlustfaktor bekannt, kann aus der Lage von ΔR und Δf bereits die korrekte Schichtdicke im IV. Quadranten ermittelt werden. Die Maxima im 6/6- und 5/5-Plot rühren von der schon erwähnten Filmresonanz her.

Im III. Quadranten ist ein Limit für die viskoelastischen Beiträge zur Frequenzverschiebung bei 5% eingetragen worden. Dieser willkürlich festgelegte Wert wird im dargestellten Meßbereich von der gummielastischen Schicht überschritten und von der Schicht im Übergangsbereich gerade erreicht. Die Schnittpunkte wurden in den ersten Quadranten übertragen, so daß die Linie den nicht-gravimetrischen Bereich vom gravimetrischen Bereich trennt, der hier durch einen akzeptierten systematischen Fehler bis 5% festgelegt ist. Die Grenze ist eine lineare Funktion, konsequenterweise ist der Quotient aus ΔR und Δf eine Konstante, die nur vom Verlustfaktor $\tan \delta = G''/G'$ abhängt. Ein QCR – Sensor arbeitet demnach dann im gravimetrischen Bereich, wenn der Quotient aus ΔR und Δf einen für einen vorgegebenen Verlustfaktor definierten Wert nicht überschreitet. Ist der Verlustfaktor nicht bekannt, kann dieser aus dem Vergleich von experimentellen und theoretischen Werten im I. Quadranten mit hinreichender Genauigkeit abgeschätzt werden, wenn Schichten mit unterschiedlicher Dicke, aber sonst gleichen Eigenschaften präpariert werden können.

Der Zusammenhang zwischen $\Delta R/\Delta f$ und dem akustischen Faktor V ist in einem größeren Bereich in Bild 9 dargestellt. Er wird durch den Verlustfaktor bestimmt und hängt nicht davon ab, ob das Material glasartig oder gummielastisch ist. Die Schichtdicken, die hinter den einzelnen Meßpunkten stehen, sind natürlich eine Funktion von G . Es gilt:

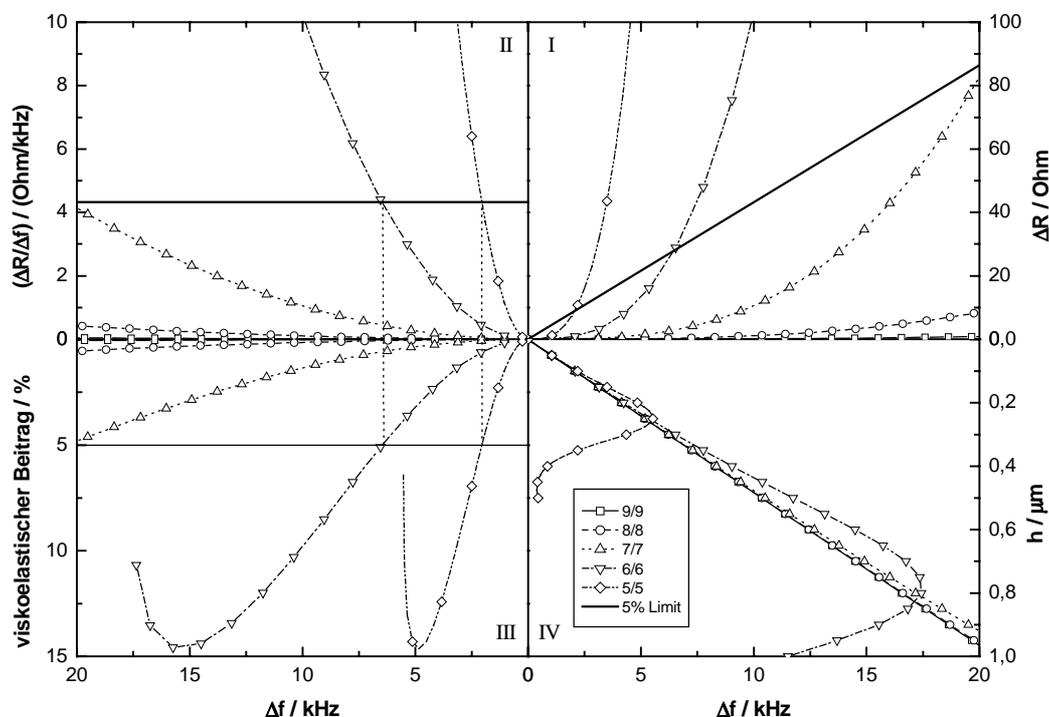


Bild 8: 4-Quadranten-Diagramm eines 10 MHz QCR – Sensors mit einer viskoelastischen Schicht für ausgewählte Scherparameterkombinationen mit $G' = G''$ sowie der Grenzwert für einen viskoelastischen Beitrag bis 5 % zur Frequenzverschiebung.

$$\frac{h}{h_r} = \frac{\Delta f}{\Delta f_r} = \sqrt{\frac{G}{G_r}}$$

wobei r für einen beliebigen Referenzwert steht. Die diskutierten Beziehungen lassen sich direkt aus der generalisierten Form von Gl. (22) ableiten, wie sie in /125/ verwendet wurde.

Bei Anwendung in der chemischen Sensorik darf nicht übersehen werden, daß für die Bestimmung der initialen Dicke der Funktionsschicht und Bestimmung der Massezunahme unterschiedliche Grenzen des gravimetrischen Regimes gültig sind. Dies ist in Bild 10 schematisch dargestellt /105/. Ursache ist die Abhängigkeit des akustischen Faktors von $\rho_s \cdot h_s$, die zur Folge hat, daß sich die effektiv wirksame Verstärkung der Frequenzverschiebung durch Masseakkumulation aus zwei Komponenten zusammensetzt /118/:

$$\Delta f^{coating} \propto M \cdot V$$

$$\Delta f^{mass\ acc} \propto (M + M_\varepsilon) \cdot (V + V_\varepsilon) - M \cdot V = M_\varepsilon \cdot V + (M + M_\varepsilon) \cdot V_\varepsilon \quad (33).$$

Der Index ε symbolisiert eine kleine Erhöhung des Massefaktors und des Verstärkungsfaktors durch Masseakkumulation. Der Term $M_\varepsilon V$ repräsentiert den Massezuwachs verstärkt um den akustischen Faktor. Der zweite Term $(M + M_\varepsilon) V_\varepsilon$ trägt dem ein wenig vergrößerten akustischen Faktor Rechnung. Obwohl V_ε klein ist, kann der zweite Term nicht vernachlässigt werden, weil $M \gg M_\varepsilon$. Für $V < 1,1$ ist beispielsweise der effektive Beitrag zur Frequenzverschiebung durch Masseakkumulation dreimal so groß wie der viskoelastische Beitrag zur Frequenzverschiebung durch den Beschichtungsvorgang /118/. Wenn also ein bestimmter Fehler bei der Ermittlung der akkumulierten Masse z. B. durch Analytsorption mittels der Sauerbreygleichung nicht überschritten werden soll, ist die erlaubte Schichtdicke deutlich kleiner als der gleiche Fehler bei der Schichtdickenbestimmung erlauben würde /107/.

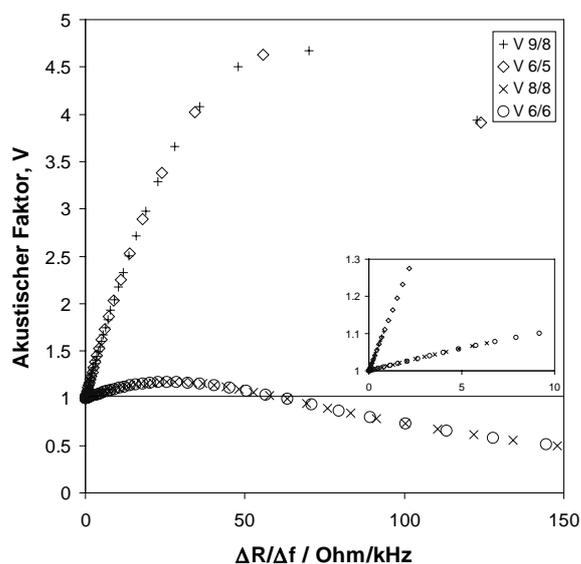


Bild 9: Akustischer Faktor in Abhängigkeit des Quotienten aus Frequenzverschiebung und Widerstandsänderung für zwei verlustarme und zwei verlustbehaftete Filme mit jeweils gleichem Verlustfaktor. Für die verlustbehafteten Filme erhebt sich V nur wenig über 1 und sinkt im weiteren Verlauf sogar unter 1.

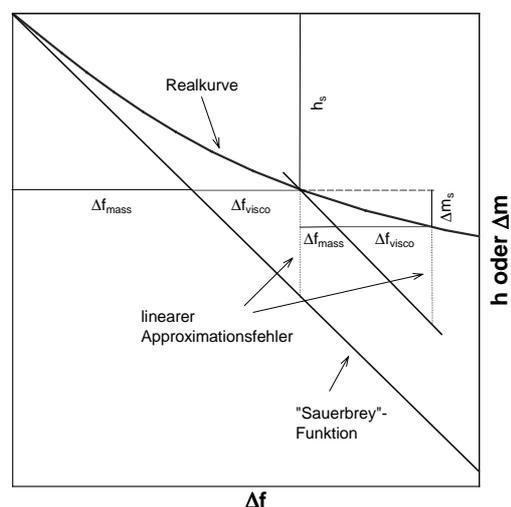


Bild 10: Schema der viskoelastischen Beiträge zur Frequenzverschiebung im nicht-gravimetrischen Regime. Der relative lineare Approximationsfehler für die Schichtdicke h_s und den Massezuwachs Δm_s ist nicht gleich.

Nicht prinzipiell anders, aber zunehmend komplizierter gestalten sich die Verhältnisse bei Mehrschichtanordnungen. Für ein Arrangement aus zwei Schichten kann Gl. (21) folgendermaßen geschrieben werden:

$$Z_{L,12} = \frac{Z_{L,1} + Z_{L,2}}{1 + \frac{Z_{L,1} \cdot Z_{L,2}}{Z_{c1}^2}} = \frac{jM_1V_1 + jM_2V_2}{1 - \frac{M_1V_1M_2V_2}{Z_{c1}^2}} = (jM_1V_1 + jM_2V_2) \cdot V_M \quad (34)$$

$$V_M = \left(1 - \frac{M_1V_1M_2V_2}{Z_{c1}^2}\right)^{-1} = \frac{1}{1 - Z_{c2}/Z_{c1} \cdot \tan \varphi_1 \tan \varphi_2} \stackrel{V_2 = 1!}{=} \frac{1}{1 - M_2/Z_{c1} \tan \varphi_1} \quad (35).$$

V_M ist der gemischte akustische Faktor (*mixed acoustic factor*) /130/. Er symbolisiert, daß die akustische Last einer Zweischicht-Anordnung $Z_{L,12}$ nicht notwendigerweise die Summe der Impedanzen der beiden Schichten $Z_{L,1}$ und $Z_{L,2}$ ist. Vielmehr wird durch den gemischten akustischen Faktor der Einfluß der akustischen Faktoren der Einzelschichten verändert. V_M ist komplex und nicht invariant bezüglich der Anordnung der Schichten. D.h., eine steife, an den Schwingquarz angrenzende Schicht 1 bedeckt mit einer weichen Schicht 2 verhält sich bei typischen Schichtdicken additiv, wie bereits von Martin für den Spezialfall einer rigiden Schicht mit Flüssigkeitskontakt gezeigt wurde /111/. In der umgekehrten Anordnung kann V_M deutlich von 1 abweichen. V_M kann näherungsweise experimentell durch

$$V_M \approx \frac{\Delta f_{12}}{\Delta f_1 + \Delta f_2}$$

bestimmt werden /130/. Hier sind Δf_1 und Δf_{12} die Frequenzverschiebungen durch die erste Schicht und durch die Zweifachschicht, während Δf_2 die Frequenzverschiebung ist, die Schicht 2 allein erzeugt. Sie muß parallel, z. B. mit einem zweiten Schwingquarz gemessen werden.

In /130/ wurde eine Arrangement mit zwei Schichten vorgeschlagen, um einerseits von der Möglichkeit der akustischen Verstärkung der Masseempfindlichkeit Gebrauch zu machen, andererseits aber die Unsicherheiten zu umgehen, die aus der wahrscheinlichen aber schlecht kontrollierbaren Beeinflussung der Materialparameter der Funktionsschicht durch die Probe herrühren. Danach soll eine erste viskoelastische Schicht über den gemischten akustischen Faktor die Verstärkung des Massesignals übernehmen. Die Masseakkumulation soll ausschließlich durch eine zweite chemisch sensitive Funktionsschicht erzeugt werden. Die erste Schicht soll nicht mit der Probe wechselwirken, muß also ggf. durch eine Sperrschicht abgeschirmt werden. Die Funktionsschicht sollte sich akustisch glasartig verhalten, um eine ungewollte Veränderung der Kennlinie des Sensors zu vermeiden. Obwohl damit $V_2 = 1$ wird, geht die Verstärkung nach Gl. (25) nicht verloren, wenn die Phasenverschiebung der akustischen Welle in der ersten Schicht genügend groß und die charakteristische Impedanz der ersten Schicht genügend klein ist. Bild 11 zeigt ein Beispiel mit einer gummielastischen ersten Schicht mit wachsendem Verlustmodul.

Analog zu Gl. (33) ist die effektiv wirksame Verstärkung des Masseeffekts deutlich größer als V_M /130/. Die Wirksamkeit des Verfahrens hängt wesentlich vom Verlustmodul der ersten Schicht ab. Die größte Herausforderung des Verfahrens liegt in der Materialauswahl und der Präparation der ersten Schicht, während die zweite Schicht aus akustischer Sicht eher unkritisch ist. Wie später noch diskutiert wird, wirken Inhomogenitäten, Dickenschwankungen oder andere Irregularitäten ähnlich wie ein erhöhter Verlustmodul, wodurch die akustische Signalverstärkung schnell verschwindet.

Eine praktische Begrenzung wird auch durch den unvermeidbaren Anstieg des Verlustwiderstandes festgesetzt. Dieser Aspekt hat auch seine Bedeutung für die Anwendung von QCR – Sensoren in flüssigen Medien und soll abschließend behandelt werden.

Die akustische Last einer Zweischichtanordnung nach Gl. (34) und Gl. (35) hat getrennt nach Real- und Imaginärteil folgendes Aussehen ($\text{Re}(Z_L)$ wird durch Z' und $\text{Im}(Z_L)$ wird durch Z'' ersetzt):

$$Z_{L,12}' + jZ_{L,12}'' = [(Z_1' + Z_2')V_M' - (Z_1'' + Z_2'')V_M''] + j[(Z_1'' + Z_2'')V_M' + (Z_1' + Z_2')V_M'']$$

In dieser Schreibweise wird deutlich, daß sich der gemischte akustische Faktor nicht gleichermaßen auf den Real- und Imaginärteil der akustischen Last auswirkt. Da V_M'' im interessanten Bereich negativ ist, unterstützt V_M'' zusammen mit $(Z_1'' + Z_2'')$ das Anwachsen von $Z_{L,12}'$, also den Anstieg des Widerstandes. Dagegen wirkt der Beitrag zu $Z_{L,12}''$, der von V_M' zusammen mit $(Z_1' + Z_2')$ gebildet wird, dem Produkt aus V_M' und $(Z_1'' + Z_2'')$ entgegen, so daß die Frequenzänderung mit steigendem V_M'' abnimmt. Dies Phänomen ist in Bild 12 am Beispiel einer viskoelastischen Schicht ($G' = G'' = 10^6$ Pa) im Kontakt mit einer viskosen Flüssigkeiten (1 cP und 10 cP) dargestellt und in /131/ ausführlicher analysiert. Sowohl Frequenzverschiebung als auch Widerstandsänderung sind um die Werte des Flüssigkeitskontakts bei $h_s = 0$ reduziert: $\Delta f^{red} = \Delta f_{sl} - \Delta f_l$, $\Delta R^{red} = \Delta R_{sl} - \Delta R_l$.

Unter bestimmten experimentellen Voraussetzungen kann der äquivalente Widerstand empfindlicher reagieren als die Resonanzfrequenz. Dies wird in Bild 12 für die Flüssigkeit mit einer Viskosität von 10 cP deutlich.

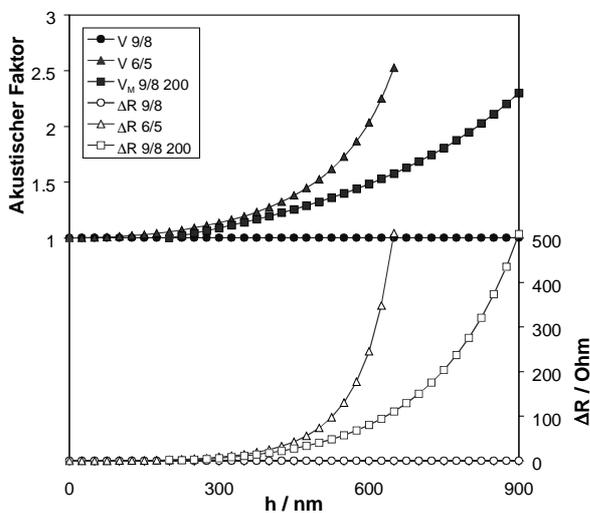


Bild 11: Akustischer Faktor V und Änderung des äquivalenten Widerstandes ΔR einer glasartigen (9/8) und einer verlustarmen gummielastischen (6/5) Schicht in Abhängigkeit von der Schichtdicke h und gemischter akustischer Faktor V_M der Bi-Schicht bestehend aus dem gummielastischen Material (Schicht 1) und dem glasartigen Material (Schicht 2) in Abhängigkeit von der Gesamtschichtdicke. Die gummielastische erste Schicht ist konstant 200 nm dick.

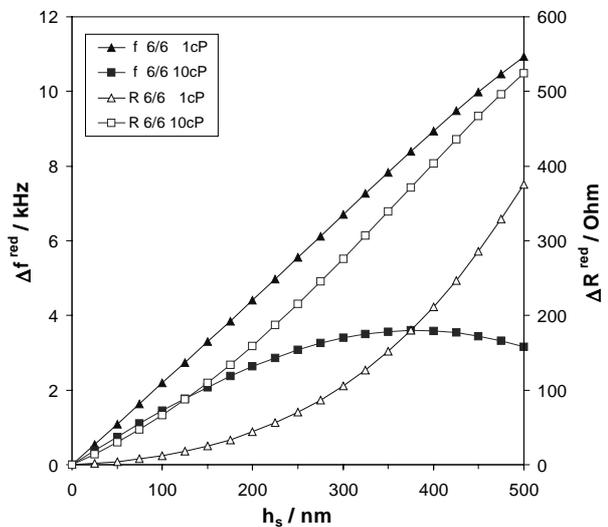


Bild 12: Reduzierte Frequenzverschiebung und reduzierte Widerstandsänderung eines 10 MHz QCR – Sensors in flüssiger Umgebung in Abhängigkeit von der Dicke einer verlustbehafteten viskoelastischen Schicht (6/6). Die Viskosität der Flüssigkeit ist konstant 1 cP bzw. 10 cP, die nur durch die Flüssigkeit verursachte Frequenzverschiebung beträgt ca. 2 kHz bzw. 6,4 kHz, die Widerstandsänderung beträgt ca. 150 Ω bzw. 480 Ω .

4.9. Scherparameterbestimmung

Bisher wurden die viskoelastischen Materialeigenschaften nur unter dem Aspekt der Beiträge zur Frequenzverschiebung und Widerstandsänderung diskutiert. Akustische Sensoren bieten aber auch die Möglichkeit, den komplexen Schermodul dünner viskoelastischer Schichten zu bestimmen. Bei dieser Fragestellung wird nicht mit Näherungen, sondern mit dem TL-Modell Gl. (18) und Gl. (22) gearbeitet. Folgende Thesen sind in diesem Zusammenhang wichtig:

1. Die elektrische Impedanz (Admittanz) ist eine Funktion von Quarzparametern und der akustischen Last. Die Quarzparameter können in einem Kalibrierschritt mit unbeschichteten ($Z_L = 0$) bestimmt werden. Sie dürfen keine Funktion der akustischen Last sein.
2. Die mathematische Struktur von Gl. (18) erlaubt eine explizite Form der akustischen Last Z_L .
3. Die akustische Last Z_L ist eine Funktion von vier Schichtgrößen, dem Speichermodul G' , dem Verlustmodul G'' sowie der Dichte ρ_s und der Dicke der Schicht h_s und von komplexer Natur.
Dichte und Dicke tauchen sowohl im Massfaktor und in der akustischen Phasenverschiebung φ_s als Produkt auf, während die charakteristische Impedanz Z_{cs} nur die Dichte enthält.
4. Die mathematische Struktur von Gl. (22) erlaubt nicht die Umstellung in eine explizite Form von G .
5. Im gravimetrischen Regime ist der QCR – Sensor unabhängig von den Scherparametern der Schicht. Er liefert hier das Dichte-Dicke-Produkt der Beschichtung.
6. Die Scherparameterbestimmung kann nur im nicht-gravimetrischen Bereich erfolgen, Mikrowägung und Scherparameterbestimmung sind also zwei sich ausschließende Problemstellungen.
7. Die Frequenzabhängigkeit der akustischen Last ist schwach innerhalb des typischen Untersuchungsintervalls um die Resonanzfrequenzen des Schwingquarzes von einigen 10 kHz. Konsequenterweise liefert das Impedanz (Admittanz)-spektrum nur zwei Werte, den Realteil und den Imaginärteil der akustischen Last.
8. Gl. (22) erlaubt die Bestimmung der zwei Größen Z_L' und Z_L'' aus den vier Eingangsgrößen G_s' , G_s'' , ρ_s , h_s . Das Problem der Scherparameterbestimmung ist die Umkehrung des Problems: Der Speichermodul und Verlustmodul müssen aus Z_L' und Z_L'' extrahiert werden. Das Problem der Scherparameterbestimmung ist unterdeterminiert, wenn ρ_s und h_s nicht bekannt sind.

Es wurden verschiedene Strategien entwickelt, die Scherparameterbestimmung mit akustischen Sensoren umzusetzen /115, 132,133/, eine Übersicht ist in /134/ veröffentlicht. Die Basismethode ist in Bild 13 dargestellt.

Die Bestimmung der Scherparameter beginnt mit dem *Kalibrierschritt*, um die Quarzparameter abzuleiten. Dazu wird die Impedanz des unbeschichteten Quarzes um seine Resonanzfrequenzen herum gemessen. Durch Parametervariation werden die theoretisch berechneten Kurven an die experimentellen angepaßt. Dabei wird mit effektiv wirksamen Parametern für die Dicke des Quarzes h_q , die piezoelektrisch aktive Fläche A_q , die Quarzviskosität η_q und die externe Kapazität C_0 gearbeitet. Zusätzlich muß eine externe Kapazität C_{ex} parallel zu C_0 eingebracht werden. C_{ex} ist nicht Bestandteil der TL nach Bild 2. Die Quarzparameter werden als unverändert nach der Beschichtung angenommen.

Diese Annahme ist nicht trivial. Die effektiven Größen beinhalten Effekte, die nicht im eindimensionalen Modell berücksichtigt werden. Insbesondere handelt es sich um Effekte, die

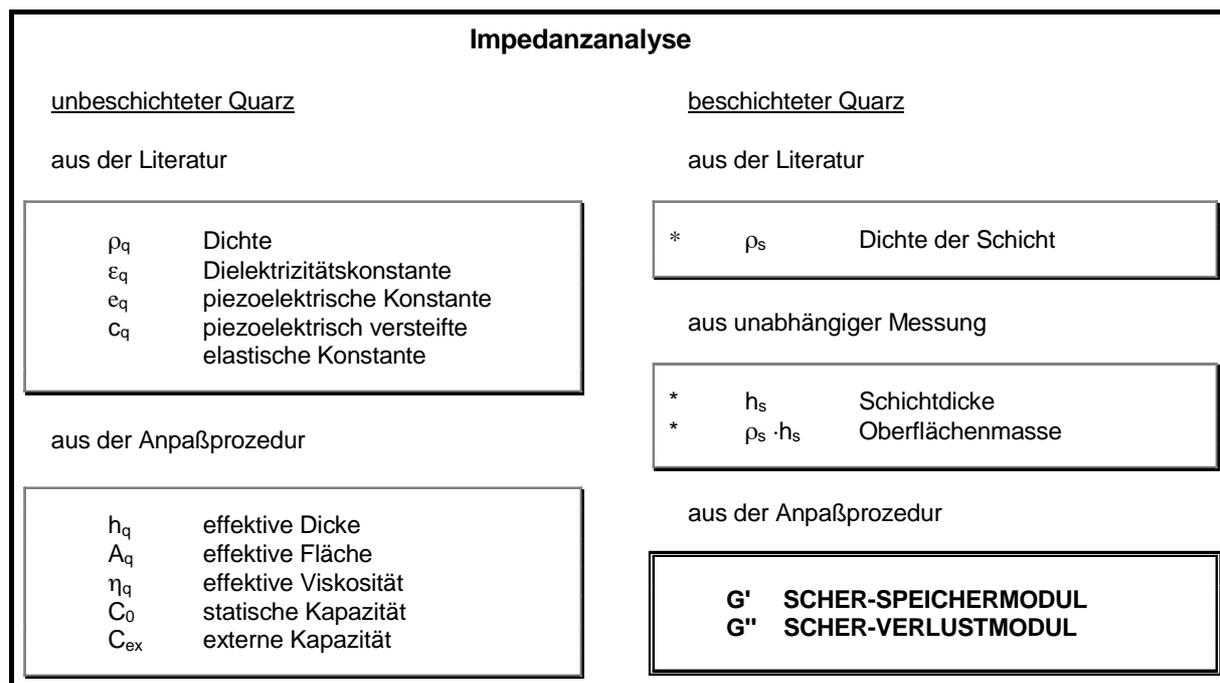


Bild 13: Grundschemata der Ermittlung der Scherparameter eines dünnen Films mittels Impedanzanalyse

aus den finiten lateralen Abmessungen des realen Schwingquarzes resultieren. Benes und Kosinsky analysierten die Schwingungsmuster bei verschiedenen Harmonischen und unterschiedlicher piezoelektrischer Kopplung. Als Konsequenz wurden eine effektive Fläche, eine effektive piezoelektrische Kopplung und eine effektive Massenbelegung eingeführt /135/. Mit umfangreichen FEM-Berechnungen /109/ wurde der Einfluß einer komplexen viskoelastischen Last auf das Verhalten eines realen Quarzes analysiert. Auch diese Untersuchungen zeigten, daß die finiten Abmessungen des Schwingquarzes mit einer effektiven Fläche beschrieben werden können. Energiedissipationsmechanismen führen zu einer effektiven Viskosität, die höher als die des Quarzmaterials ist. In diesem Zusammenhang wird auch die effektive Dicke des Quarzkristalls eingeführt, die die Elektroden des Schwingquarzes berücksichtigt. Bisher wurde ihr Einfluß stillschweigend übergangen, obwohl sie im Sinne des TL-Modells eine eigene TL darstellen. Ihre dynamische Impedanz ist rein imaginär und additiv und somit hinreichend genau durch eine effektive Dicke des Quarzes repräsentiert. Das eigentliche Problem der effektiven Parameter besteht darin, daß sie nicht lastunabhängig sind. Beispielsweise verringert sich die effektive Fläche mit zunehmender akustischer Last /136/, man spricht von *energy trapping*. Die effektive Viskosität ändert sich mit der beschichteten Fläche, insbesondere außerhalb der Elektrodenfläche. Eine umfassende Fehleranalyse zeigte jedoch, daß diese Verschiebungen eine untergeordnete Rolle bei der Scherparameterbestimmung spielen /137/.

Die Scherparameterbestimmung wird mit dem *Präparationsschritt* fortgesetzt. Dieser Prozeß ist sehr anspruchsvoll. Der Film muß ausgesprochen homogen und uniform sein. Er muß stabil mit dem Schwingquarz verbunden sein und darf keine mechanischen Spannungen erzeugen. Präparationsfehler ziehen in der Regel eine erhöhte akustische Last nach sich.

Bestandteil des Präparationsschrittes ist die unabhängige Bestimmung der Dichte und der Dicke des präparierten Films. Je näher an der Grenze zum gravimetrischen Regime gemessen werden soll, je präziser muß die Schichtdicke bestimmt werden. Fehler, die in der Anwendung von QCR – Sensoren als chemischer Sensor nicht ins Gewicht fallen, können die ermittelten Werte für den Schermodul dramatisch ändern /137/. Der QCR – Sensor ermöglicht

eine präzise Bestimmung des Dichte-Dicke-Produktes im gravimetrischen Regime, gerade diese Bedingung darf aber nicht erfüllt sein, wenn Scherparameter bestimmt werden sollen. Die erfolgreich praktizierte Methode besteht in der Überführung des zu untersuchenden Films in den glasartigen Zustand durch langsames Abkühlen des Films auf eine genügend tiefe Temperatur (bei der zumindest auch die effektive Dicke unbeschichteten Quarzes bekannt sein muß). Die ebenfalls benötigte Information zur Dichte des Filmmaterials wird gewöhnlich der Literatur entnommen. Obwohl diese Werte nicht unbedingt auf einen dünnen Film übertragbar sind, liegen die möglichen Fehler bestenfalls im Prozentbereich. Dies gilt auch bei thermischer Ausdehnung, das Dichte-Dicke-Produkt bleibt konstant, nicht die Faktoren.

Ein anderer Ansatz besteht in der Nutzung höherer Harmonischer (N). Jede Messung stellt einen neuen Datensatz $\text{Re}(Z_L^{(N)})$ und $\text{Im}(Z_L^{(N)})$ zur Verfügung /138/. Da G' und G'' frequenzabhängig sind, wächst die Anzahl der Unbekannten im gleichen Maße. Um sie zu reduzieren, wird eine Beziehung für $G = G(\omega)$, z. B. basierend auf /139/ eingeführt.

In einer anderen Version werden von vorherein feste Beziehungen zwischen den Scherparametern angenommen, ein vorwiegend elastischer Film, ein vorwiegend viskoser Film oder ein fester Verlustfaktor /140/. Diese Methoden beschränken sich auf die Gültigkeitsgrenzen der formulierten Zusammenhänge.

Die Notwendigkeit, die Dicke des Film zu bestimmen entfällt, wenn dieser semi-infinit ist. In diesem Fall gilt $Z_L = Z_{cs} = (\rho_s G)^{1/2}$. Wegen der hohen Dämpfung ist diese Methode nur anwendbar, wenn der Schermodul einige MPa groß ist und der Verlustfaktor 1 nicht zu weit unterschritten wird /112/.

Die Zwillingsquarzmethode /141/ auf der Basis einer Zweischichtanordnung umgeht ebenfalls die Notwendigkeit der separaten Filmdickenbestimmung. Ggf. kann bei dieser Methode ganz auf die Impedanzanalyse verzichtet werden und die Scherparameter können aus den Resonanzfrequenzen einer Zwillingsquarzanordnung gewonnen werden /142/. Die Methode leitet sich aus Gl. (34) ab und verlangt die separate Bestimmung der komplexen Lasten, die durch die zu untersuchende Schicht ($Z_{L,1}$), durch eine Bi-Schicht aus der zu untersuchenden Schicht und einer vorzugsweise dünnen starren Schicht ($Z_{L,12}$), und der zusätzlichen dünnen Schicht selbst ($Z_{L,2}$) erzeugt werden. Die Methode beinhaltet zwei präparationstechnisch anspruchsvolle Bedingungen. Die zu untersuchende Schicht muß extrem glatt sein, und sie darf sich nicht durch die Präparation der zweiten Schicht ändern. Rauigkeit, die sonst eine untergeordnete Bedeutung spielt, kann dazu führen, daß die steife zweite Schicht Teile der vikoelastischen Schicht einschließt, die dann durch die akustische Welle anders als bei freier Oberfläche deformiert werden. Das kann schließlich zu einer unbekanntenen Änderung von $Z_{L,1}$ führen.

Nicht-akustische Methoden können prinzipiell ebenfalls zur Dickenbestimmung herangezogen werden. Mechanische Methoden, wie sie in der Halbleitertechnik angewendet werden, arbeiten wegen der notwendigen Auflagekraft der Tastspitze nicht gut bei viskoelastischen Schichten. Das AFM ist bezüglich der erfaßbaren Fläche limitiert. Optisch bestimmte Dicken und akustisch bestimmte Dicken sind nicht notwendigerweise identisch. Ursache dieses Phänomens ist ein Unterschied im optischen und akustischen Kontrast bei makromolekularen Realproben. Während der akustische Kontrast zum umgebenden Medium durch die Differenz der Schermoduli bestimmt wird, ist dies beim optischen Kontrast die Differenz in den Brechungsindizes. Schermoduli variieren um Größenordnungen, Brechungsindizes im Prozentbereich. Damit wird die Gewichtsfunktion $(g_s - g_m)/g_s$ (g steht für $G(V_2)$ oder $\varepsilon(V_2)$, Index m für Medium) in einer Grenzschicht zum umgebenden Medium mit schnell abnehmendem Volumenbruch des Polymeren V_2 etwa proportional zu ε bezüglich der optischen Welle, während sie für die akustische Welle schnell 1 wird /143/. Die optisch

bestimmte Dicke ist deshalb etwa proportional zur Masse pro Fläche, die akustisch bestimmte Dicke entspricht dem geometrischen Wert, und ändert sich nicht mehr, wenn die Grenzschicht dichter gepackt wird.

Eine Kombination der akustischen Methode und elektrochemischer Verfahren ist ein neuer Ansatz, die Unterbestimmtheit der Scherparameterbestimmung zu beseitigen. Die Ladung stellt zusätzliche Daten bereit, die bei allen Prozessen mit bekannter Stöchiometrie zur Berechnung der transferierten Masse herangezogen werden können. Von großem Vorteil ist, daß diese Methode nicht auf akustisch dünne Filme beschränkt ist und z. B. auf Redoxcyclen angewandt werden kann /144/. Das methodische Problem ist ähnlich dem optisch/akustischen, auch die mit der elektrochemische Methode bestimmten Werte hängen vom Aufbau der abgeschiedenen Schicht ab.

Mit den durch eine der geschilderten Methoden bestimmten Werten für die Dichte und Dicke des Film werden im *Berechnungsschritt* die beiden verbleibenden Unbekannten G' und G'' ermittelt. Auf traditionellem Weg geschieht dies durch eine Anpaßprozedur auf der Basis der kleinsten Fehlerquadrate. Sie bewegt sich in einem Feld physikalisch sinnvoller Parameter für den Speicher- und Verlustmodul. Bild 14 zeigt ein vollständig berechnetes Fehlerfeld, das durch G' und G'' aufgespannt wird. Im gewählten Beispiel erreicht der Sensor allmählich die Grenze zum gravimetrischen Regime. Entlang der G' -Achse wird ein eindeutig zu lokalisierendes Minimum ausgebildet, dessen Position sich mit G'' nicht merklich ändert. Bezüglich G'' bildet sich dagegen ein langgestreckter Graben aus, dessen Sohle auf annähernd gleichem Niveau liegt. Aus dieser Besonderheit, die letztlich auf der mathematischen Struktur von Gl. (22) basiert, resultiert, daß sich G' auch in der Nähe zum gravimetrischen Regime noch vernünftig bestimmen läßt, während der ermittelte Wert für G'' auch bei kleinem Fehlerquadrat weit früher seine physikalische Sinnfälligkeit verliert.

Die Anpaßroutine berechnet nicht das gesamte Feld denkbarer Lösungen. Vielmehr besteht sie darin, mit einem vernünftig erscheinenden Startwert für G' und G'' mit Gl. (22) die

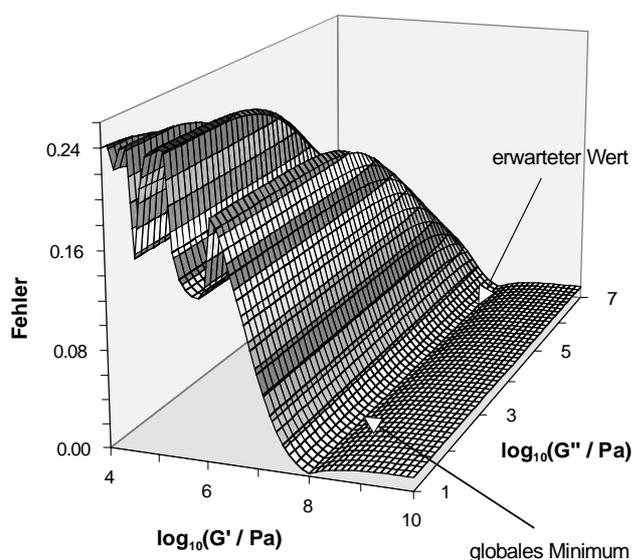


Bild 14. Ausschnitt aus den G' - G'' -Feld, in dem die Anpaßroutine das globale Minimum des quadratischen Fehlers zwischen der Messung mit einem Netzwerkanalysator und den theoretischen Werten nach Gl. (18) und Gl. (22) sucht. Das Beispiel zeigt eine Situation in der Nähe zum gravimetrischen Regime des Sensors.

akustische Last und mit Gl. (18) das Impedanz/Admittanzspektrum zu errechnen und mit dem Experiment zu vergleichen. Danach wird ein optimierter Wert für G' und G'' ermittelt und die Prozedur mit dem neuen Wertepaar wiederholt, bis der Fehler minimal wird. Die Methode ist zeitaufwendig und kompliziert. Insbesondere die Routine zur Bestimmung des nächsten Rechenwertes für G' und G'' muß die Existenz von Nebenminima berücksichtigen (Bild 14) /137/.

Der Fehler zwischen Messung und Kalkulation ist komplexer Natur, wobei die beiden Komponenten der Impedanz oder abgeleiteter Größen im Verlauf des Impedanzspektrums sehr unterschiedliche Werte annehmen. Real- und Imaginärteil müssen deshalb geeignet gewichtet werden, um ein optimales Ergebnis der Anpaßprozedur zu erhalten.

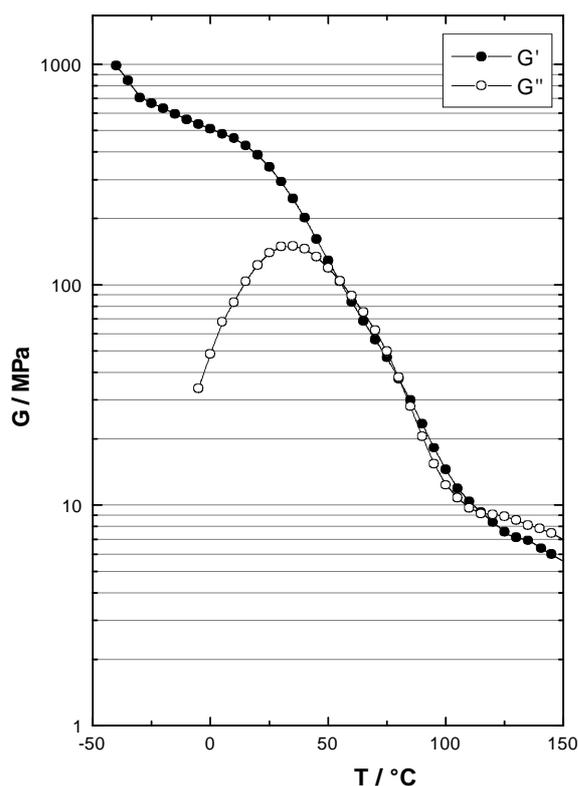


Bild 15: Scher-Speichermodul und Scher-Verlustmodul einer 1 µm dicken Schicht aus Poly(isobutylen) in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen mit einem 5 MHz QCR – Sensor beim 3. Oberton. Die Ergebnisse der Fitprozedur (Bild 13) und der 'Schnellen 3-Schritt-Methode' stimmen überein.

Die '*Schnelle 3-Schritt-Methode*' **/132/** ist ein wesentlich eleganterer Weg der Schermodulbestimmung. Das Problem, das aus der mathematischen Struktur von Gl. (22) resultiert, These 4, wird umgangen. Die '*Schnelle 3-Schritt-Methode*' kann auf einen einzelnen Meßwert der komplexen Admittanz angewendet werden, z. B. bei Serienresonanz, oder zur größeren statistischen Sicherheit auf einen Frequenzbereich um die Serienresonanz.

In einem *ersten* Schritt wird zur Beschleunigung der Prozedur die akustische Last (oder ein Ensemble akustischer Lasten) berechnet. Schlüsselpunkt der Methode ist die Anwendung eines Sets von Näherungen der tan-Funktion im *zweiten* Schritt, Tabelle 5. Diese Näherungen decken den Argumentbereich bis π ab. Ihre mathematische Struktur erlaubt die Umstellung der Näherungsgleichungen nach G , die Ergebnisse sind in der vierten Spalte in Tabelle 5 zusammengefaßt. Durch Anwendung aller Approximationen wird aus dem komplexen Z_L ein Set von G' - G'' -Werten berechnet. Die Selektion des besten Wertepaares erfolgt durch Rückrechnung von Z_L mit der exakten Gl. (22) und anschließendem Vergleich mit dem experimentellen Wert. Im *dritten* Schritt erfolgt schließlich eine iterative Optimierung dieses Wertepaares, die gewöhnlich nach wenigen Durchläufen abgeschlossen ist.

Der dritte Schritt ist notwendig, weil die Näherungen der tan-Funktion in ihrem Geltungsbereich nur für reelle Werte entwickelt worden sind und bei komplexen Werten des Arguments nicht vernachlässigbare Fehler erzeugen. Dies ist für das Beispiel eines Polymers mit $G' = G'' = 10$ MPa in Bild 16 gezeigt. pN ist das Ergebnis nach Schritt 3, der verbleibende Kalkulationsfehler ist vernachlässigbar. Die 3-Schritt-Methode berechnet die im Bild 15 gezeigten Ergebnisse in erheblich kürzerer Zeit.

Ein Ergebnis, das mit dem 3. Oberton eines 5 MHz QCR – Sensors für einen 1 µm dicken Poly(isobutylen)-Film erhalten wurde, ist in Bild 15 dargestellt. Es zeigt den im Kapitel "Viskoelastische Schichten" diskutierten dynamischen Übergang vom glasartigen zum gummielastischen Verhalten. Der Speichermodul kann im gesamten Temperaturbereich bestimmt werden, während die Anpaßroutine unterhalb 0 °C keine vernünftigen Werte für den Verlustmodul mehr liefert. Die Schicht geht in ihren glasartigen Zustand über und der Speichermodul wird dominant.

Die Messungen bei der Grundwelle und beim 5. Oberton zeigen ähnliche Ergebnisse, die dynamische Glastemperatur T_{α} , die beim Maximum des Verlustfaktors ermittelt wurde, zeigt die erwartete Frequenzabhängigkeit. Die Einordnung der dynamischen Glastemperatur für Grundwelle sowie den 3. und den 5. Oberton in einem Arrhénius-Diagramm und der Vergleich mit den Werten anderer Methoden ist in **/145/** diskutiert.

Tabelle 5: Näherungen der tan-Funktion im Argumentbereich von $0 - \pi$, die die Umstellung von Gl. (22) in eine explizite Form vom Schermodul G erlauben

Name	φ	$\tan(\varphi)$	Schermodul, G
p0	≈ 0	$\approx \varphi + \frac{1}{3}\varphi^3$	$= \frac{1}{\rho_s} \frac{\frac{1}{3}M^3}{Z_L - M}$
p1	$\approx \frac{\pi}{4}$	$\approx 1 - \frac{\pi}{2} + 2\varphi$	$= \frac{1}{\rho_s} \left(\frac{Z_L - 2M}{j \left(1 - \frac{\pi}{2}\right)} \right)^2$
p2	$\approx \frac{\pi}{2}$	$\approx \frac{1}{\frac{\pi}{2} - \varphi}$	$= \frac{1}{\rho_s} \left(-\frac{\pi^2}{8} Z_L^2 - M \frac{Z_L}{j} + \frac{\pi}{4} Z_L \sqrt{\frac{\pi^2}{4} Z_L^2 - 4jMZ_L} \right)$
p3	$\approx \frac{3}{4}\pi$	$\approx -1 - \frac{3}{2}\pi + 2\varphi$	$= \frac{1}{\rho_s} \left(\frac{Z_L - 2M}{j \left(1 + \frac{3}{2}\pi\right)} \right)^2$
p4	$\approx \pi$	$\approx -\pi + \varphi$	$= \frac{1}{\rho_s} \left(\frac{Z_L - M}{j \pi} \right)^2$

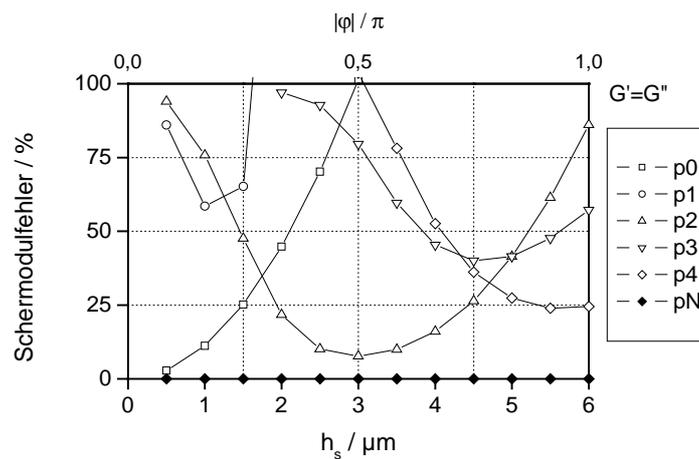


Bild 16: Relativer Fehler im errechneten Schermodul bei Anwendung der in Tabelle 5 zusammengefaßten Näherungen der tan-Funktion in Gl. (22) nach Schritt 2 und nach der iterativen Optimierung (pN) im Schritt 3 der 'Schellen 3-Schritt-Methode' für eine viskoelastische Schicht mit $G' = G''$.

4.10. QCR – Sensoren als Monitor für Grenzflächenphänomene

Die Mikrowägung, entweder direkt zur Bestimmung von Schichtdicken oder indirekt zur Messung ad- oder absorbiertes Stoffmengen, die Bestimmung der Viskosität einer Flüssigkeit und die Bestimmung von Scherparametern dünner Schichten sind drei herausragende Anwendungen von akustischen Sensoren, die hier am Beispiel der QCR – Sensoren beschrieben wurden. Sie alle spielen sich in einer sehr schmalen Region oberhalb der Substratoberfläche des akustischen Grundelementes ab, man kann also im weiteren Sinne auch von Grenzflächenphänomenen sprechen. Die genannten Effekte sind jedoch nicht die einzigen Faktoren, die die Sensorantwort beeinflussen können. Die wichtigsten sind in Bild 17 zusammengestellt. Nur die eingerahmten Kerngrößen werden durch das TL-Modell berücksichtigt.

In vielen Fällen, insbesondere bei chemischen oder biochemischen Fragestellungen, ist die genaue Bestimmung der Materialparameter von untergeordnetem Interesse. Vielmehr interessieren deren Änderung, unter welchen Umständen solche Änderungen eintreten und inwieweit sie das Experiment oder die Messung beeinflussen. In solchen Fällen ist eine einfache Meßmethode vorzuziehen, die on-line und in-situ durchgeführt werden kann. QCR – Sensoren, die als aktives Element in Oszillatorschaltungen arbeiten, besitzen diese Eigenschaften. Einige Beispiele sollen dies untermauern /128/.

Im ersten Beispiel handelt sich um Untersuchungen, bei denen eine 2,4 μm dicke Schicht Poly(octadecylmethacrylat) einem Temperaturregime unterzogen wurde. Die Ergebnisse sind in Bild 18 dargestellt. Das Material besitzt einen Schmelzpunkt zwischen 29 $^{\circ}\text{C}$ und 37 $^{\circ}\text{C}$, abhängig vom Molekulargewicht, und ein T_g von -100°C . Schmelzen ist eine Phasenumwandlung erster Ordnung und unabhängig von der Frequenz. Sie führt zu einer signifikanten Änderung der Frequenz und des äquivalenten Widerstandes in einem schmalen Temperaturbereich. Für den untersuchten Film kann aus der sprunghaften Änderung sowohl in Δf als auch ΔR eine Schmelztemperatur von 30 $^{\circ}\text{C}$ abgelesen werden. Die um ca. 6 K verzögerte Phasenumwandlung während der Abkühlung ist ein Hinweis auf die verzögerte Bildung von Kristallisationszentren in der dünnen Schicht. Aus den Werten für Δf und ΔR

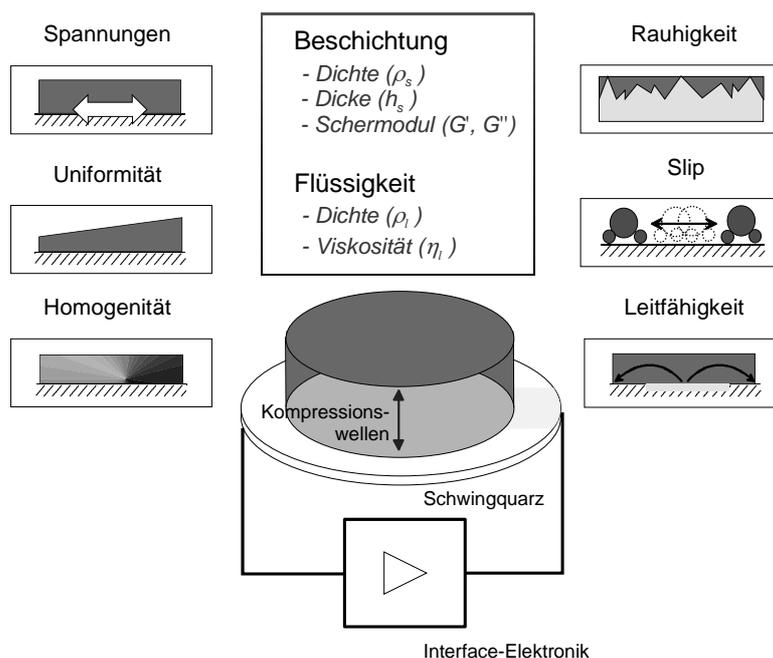


Bild 17: Einflussfaktoren auf das Verhalten eines Schwingquarzes als Sensor. Der eingerahmte Kernbereich wird durch das *Transmission-Line*-Modell bzw. das *Acoustic-Load*-Konzept beschrieben.

können Werte für den Schermodul abgeschätzt werden. Danach verhält sich der Film unterhalb der Schmelztemperatur akustisch immer noch glasartig und oberhalb der Schmelztemperatur zeigt er kein Newtonsches Verhalten. Vielmehr weist das Material als dünner Film bei den hohen Untersuchungsfrequenzen deutliche elastische Eigenschaften auf. Mit ansteigender Temperatur werden sowohl G' als auch $\eta = G''/\omega$ kleiner.

Sehr viel präparatorische Aufmerksamkeit erfordert die Untersuchung dünner Schichten, deren 'statische' Glasübergangstemperatur T_g oberhalb der Raumtemperatur liegt. Wegen der im Zusammenhang mit Gl. (8) und Gl. (9) diskutierten Phänomene besteht die Gefahr, daß mechanische Spannungen während der Filmpräparation eingefroren werden, z. B., wenn durch Lösungsmittelverlust T_g bereits unterschritten ist, die verbliebenen Lösungsmittelreste aber noch aus dem Film heraus diffundieren. Ebenso können durch Temperaturvariationen unterhalb T_g wegen der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Schichtmaterial und akustischem Grundelement mechanische Spannungen aufgebaut werden. Typischerweise wird dies durch eine Änderung von Δf oberhalb T_g angezeigt, während ΔR zunächst noch annähernd konstant bleibt. Beim Tempern eines solchen Films genügend weit oberhalb T_g , konnte der Ausheilprozeß mit einem QCR – Sensor beobachtet werden [128]. Der QCR – Sensor kann als Monitor für den Abbau mechanischer Spannungen in einem abgeschiedenen Film eingesetzt werden. Auch wenn letztendlich Materialeigenschaften der Schicht für diese Effekte verantwortlich zeichnen, so ist der Mechanismus der Signalgenerierung ein grundsätzlich anderer als der im Bild 18. Die für die akustische Wellenausbreitung wichtige dynamische Glasübergangstemperatur T_α liegt noch weit über der Meßtemperatur, für die akustische Welle ändern sich die Schichteigenschaften zunächst nicht. Das AL-Konzept ist zur Beschreibung nicht anwendbar. In einem langsamen Abkühlprozeß nach ausreichend langem Tempern oberhalb T_g zeigt die akustische Methode gewöhnlich keine auffälligen Merkmale beim Unterschreiten von T_g .

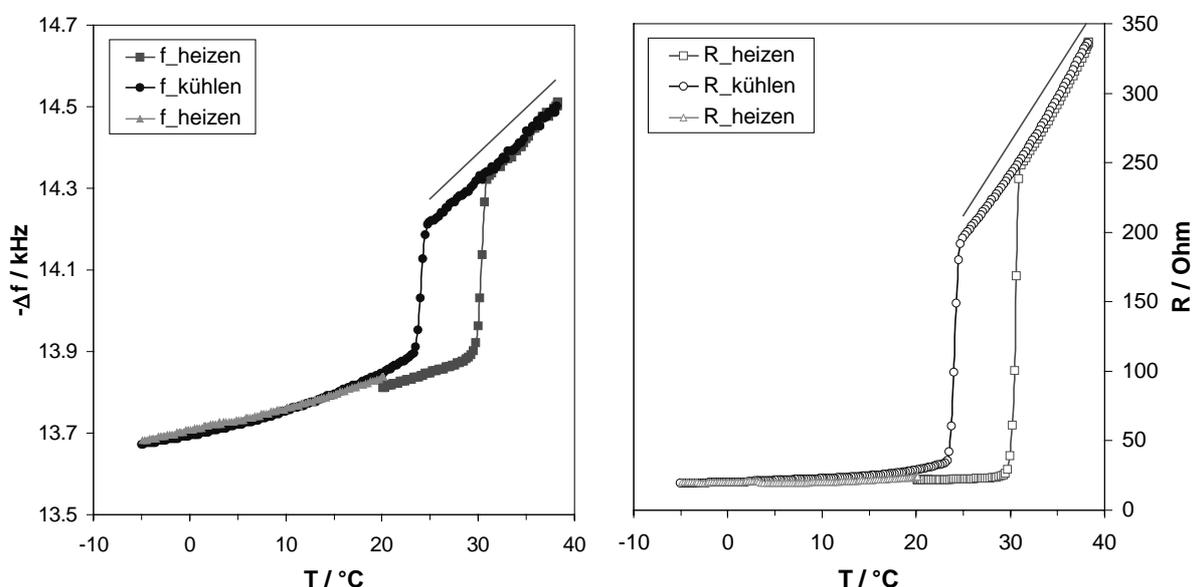


Bild 18: Frequenzverschiebung und Widerstandsänderung eines QCR – Sensors mit einer 2,4 μm dicken Schicht aus Poly(octadecyl methacrylat) bei thermischer Behandlung zwischen 5 °C und 39 °C. Die signifikante Änderung in Δf und ΔR bei 30 °C im Heizzyklus wird durch Schmelzen, die bei 24 °C im Kühlzyklus durch Kristallisation hervorgerufen. Die beiden Geraden (zur besseren Übersicht sind sie nach oben verschoben) beruhen auf Berechnungen mit Gl. (22) und (28), bei denen ein mit der Temperatur abfallender Speichermodul von 28 MPa auf 18,5 MPa und eine mit der Temperatur abfallende Viskosität von 494 cP auf 379 cP zugrunde gelegt wurde.

4.11. Die generalisierte akustische Last

Es gibt eine Reihe weiterer experimenteller Bedingungen, bei denen die Voraussetzungen, auf denen das AL-Konzept aufbaut, nicht erfüllt sind. Mit der Generalisierung der akustischen Last, die die entscheidende Rolle bei (chemischen) Sensoranwendungen spielt, soll versucht werden, andere Effekte, die zunächst nicht im AL-Konzept behandelt werden können aber letztlich über die akustische Last vermittelt werden, indirekt zu integrieren. Mit der Einführung effektiver Parameter für den Schwingquarz wurde diese Methode bereits erfolgreich praktiziert. Die effektiven Parameter können durch die Generalisierung ihre ursprüngliche physikalische Bedeutung verlieren.

Die Amplitude der Scherschwingungen ist nicht konstant über der gesamten Quarzkristalloberfläche. Sie hat ein Maximum im Zentrum einer zirkularen Elektrode und fällt zum Rand des Quarzkristalls hin auf Null ab. Die Amplitude ist nicht Null am Rand der (kleineren) Elektrode /135,146/. Als Konsequenz aus der Masseerhaltung entstehen im Quarz und in der Flüssigkeit Kompressionswellen, die ein Maximum an der Stelle des größten Gradienten in der Scheramplitudenverteilung entlang der Schwingungsrichtung haben /147/.

Im Gegensatz zu Scherwellen, die eine kleine Eindringtiefe in Flüssigkeiten haben, breiten sich Kompressionswellen in Flüssigkeiten wie Wasser nahezu ungedämpft aus. Bei parallelen Oberflächen formt die Wassersäule einen Kompressionswellen-Resonator, der ebenso akustische Energie speichert und dissipiert. Er kann demzufolge als eigene TL analog zu Gl. (22) modelliert werden, die eine definierte akustische Impedanz besitzt. Das grundsätzliche Verhalten ist gleich, insbesondere das Auftreten von Resonanz. Bei kleinen Tropfen konnte diese auch optisch nachgewiesen werden /148/.

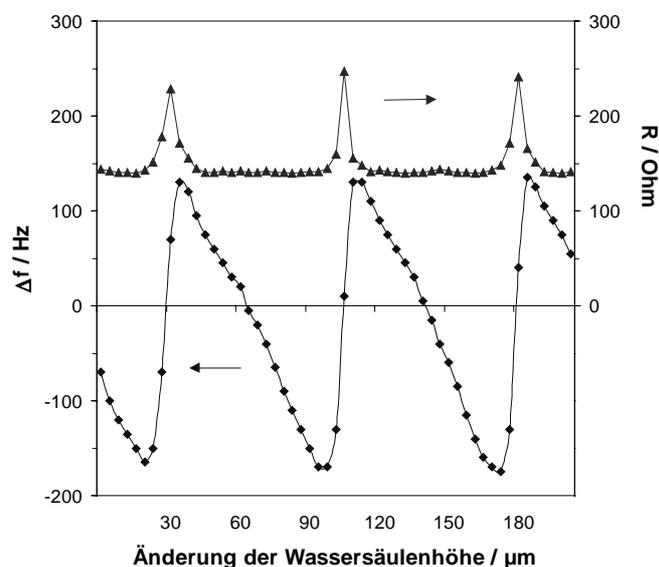


Bild 19: Frequenz- und Widerstandsänderung eines 10 MHz QCR – Sensors in Abhängigkeit der Höhenänderung einer Wassersäule durch Verdunstung. Die Periodizität von ca. 75 μm entspricht $\lambda/2$ einer 10 MHz Longitudinalwelle in Wasser. Die Höhe der Wassersäule ist ca. 8 mm, die Quarzoberfläche ist parallel zur Flüssigkeitsoberfläche ausgerichtet. Die Frequenzänderung bei schräggeltem Schwingquarz dient als Bezugspunkt.

geringen Dämpfung wesentlich schärfer ausgeprägt. Bei genügend hoher Flüssigkeitssäule ($\approx 100 \lambda^{\text{komp}}$) tritt in der Ortskurve der elektrischen Impedanzspektrum des Schwingquarzes trotz der schwachen Kopplung zwischen Scher- und Kompressionsmode und der begrenzten Fläche, wo Kompressionswellen erzeugt werden, eine deutlich sichtbare zweite Schleife auf, die bei Veränderung der Höhe der Flüssigkeitssäule die des Schwingquarzes durchläuft. Somit muß mit einer meßbaren Beeinflussung der Scherschwingung bei Resonanz der Kompressionswelle in der Flüssigkeitssäule gerechnet werden. Bild 19 zeigt beispielhaft die periodische Variation von Δf und ΔR bei Änderung der Höhe der Flüssigkeitssäule. Die Berücksichtigung findet Z_L^{komp} als Komponente additiv zu Z_L , wobei ein Proportionalitätsfaktor die Kopplungsbedingungen berücksichtigt /147/.

Bei Inhomogenitäten des Films müssen solche ausschließlich in z -Richtung von den lateral verteilten unterschieden werden. Im ersten Fall bietet das AL-Konzept die Möglichkeit, die Funktionsschicht in Subschichten zu zerlegen, die mit individuellen mittleren Materialparametern hinreichend genau charakterisiert sind. Das Problem besteht hier nicht im mathematischen Algorithmus als vielmehr in der Festlegung geeigneter Subschichtparameter. Immerhin kann so das rigide Verhalten einer Subschicht, die an eine raue Elektrode angrenzt oder das partielle Mitführen von Flüssigkeit durch eine raue Sensoroberfläche berücksichtigt werden /116c/. Zur Trennung von Dichte und Viskosität einer Flüssigkeit wurden auf dieser Basis speziell strukturierte Oberflächen vorgeschlagen und getestet /149,150/. Außerdem lassen sich qualitative Aussagen treffen, wenn beispielsweise Analytsorption und -desorption einen Gradienten des Schermoduls in der Funktionsschicht erzeugt, der bei beiden Vorgängen gegenläufig ist.

Über den Film lateral verteilte Inhomogenitäten lassen sich nicht durch mittlere Parameter beschreiben. Durch solche Inhomogenitäten kann scheinbar akustische Energie verloren gehen. Dies schlägt sich in einem erhöhten Verlustmodul nieder ohne das dies dem mittleren Wert des Verlustmoduls entspricht. Tatsächlich zeigen vor allem Experimente mit gummielastischen Materialien häufig erhöhte Werte des äquivalenten Widerstandes und verminderte Werte der Frequenzverschiebung, die auf präparatorische Mängel hinweisen können. Bild 20a zeigt die Wirkung der Erhöhung von G'' einer 500 nm dicken Schicht auf $\text{Re}(Z_L)$ und $\text{Im}(Z_L)$.

Auch bei einer nicht-uniformen Oberfläche trägt die an der Oberfläche reflektierten Welle nicht mehr identisch zur Resonanz des QCR – Sensors bei. Der Effekt hat jedoch eine andere Auswirkung, er führt insbesondere auch bei starren Schichten zum Anstieg des Widerstandes, ohne daß sich die Resonanzfrequenz zunächst merklich ändert. Es muß geklärt werden, ob solche Effekte durch eine separate Generalisierung der Größen, die den komplexen Phasenwinkel φ bilden, sinnvoll beschrieben werden können. In Bild 20b sind die Berechnungen von Bild 20a wiederholt, mit dem Unterschied, daß G'' nur innerhalb der tan-Funktion verändert wurde. Momentan stehen keine ausreichenden experimentellen Daten zur Überprüfung zur Verfügung.

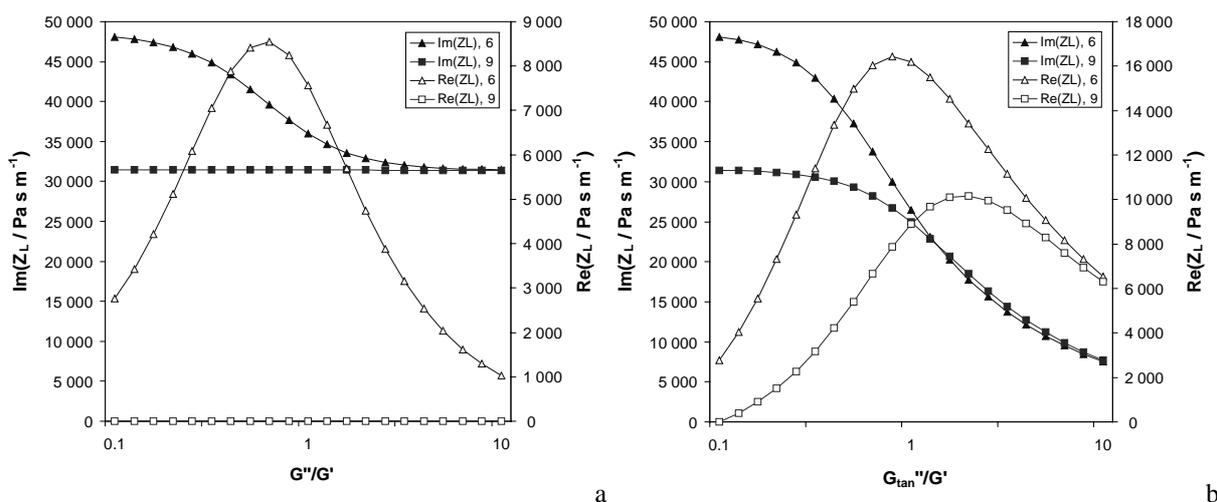


Bild 20: Vergleich der Wirkung einer Erhöhung des Verlustmoduls auf den Real- und Imaginärteil der akustischen Last bei 10 MHz, wenn G'' sowohl in der charakteristischen Impedanz als auch im Phasenwinkel (links) oder nur im Phasenwinkel (rechts) nach Gl. (22) geändert wird. Die Dicke des viskoelastischen Films beträgt 500 nm, der Speichermodul ist konstant 10^6 Pa bzw. 10^9 Pa.

Für das als Slip bezeichnete Phänomen liegt eine andere Situation vor. Eine Reihe von experimentellen Befunden, die insbesondere mit akustischen Biosensoren gewonnen wurden, können zumindest nur unzureichend mit dem TL-Modell und nicht mit dem reinen Masseffekt erklärt werden. Darauf hat Thompson schon um 1990 hingewiesen /151/. Ein allgemein akzeptiertes Modell, das diese Ergebnisse erklären kann, gibt es derzeit nicht, obwohl eine Reihe von Vorschlägen existieren /152/. Da der Begriff Slip in der herkömmlichen Verwendungsweise Einschränkungen beinhaltet, erscheint es besser, nur von einem Grenzflächeneffekt zu sprechen. Inwieweit sich dahinter Diskontinuität in der Partikelverschiebung an der Grenzfläche, Diskontinuität in der Scherspannung, vom Volumen abweichende Materialparameter, spezielle Energiedissipationsphänomene oder der simple Einschluß von Gasen an einer rauhen Oberfläche verbergen, ist nicht geklärt. Mit der generalisierten akustische Last wird das Ziel verfolgt zu überprüfen, ob und unter welchen Bedingungen eine bestimmte Annahme die Größenordnung oder Tendenz eines beobachteten Effektes wiedergibt. Da Kontinuität an den Grenzflächen Gl. (11.1) und (11.2) gerade eine Voraussetzung für die im TL-Modell abgeleiteten Zusammenhänge darstellt, wird eine hypothetische, infinitesimal dünne Zwischenschicht (Index z) an der betreffenden Grenzfläche eingeführt, in der sich der Grenzflächeneffekt realisiert /153,154/. Extrem kleine Schichtdicken würden jedoch zwangsläufig zu einer extrem kleinen, rein imaginären akustischen Impedanz Z_z führen. Deshalb wird nur noch eine generalisierte komplexe Phasenverschiebung der Welle φ_z^{gen} beim Durchgang durch die Zwischenschicht berücksichtigt. Sie spielt im Konzept der generalisierten akustischen Last die entscheidende Rolle bei der Modellierung von akustischen Grenzflächenphänomenen; ihre Ursache wird zunächst offen gelassen. Außerdem wird eine andere charakteristische Impedanz Z_{cz} der Zwischenschicht zugelassen. Entsprechend Gl. (34) gilt:

$$Z_L \longrightarrow Z_L^{gen} = \frac{Z_z + Z_L}{1 + j \frac{Z_L}{Z_{cz}} \tan \varphi_z^{gen}} \quad (36)$$

mit $Z_z = Z_{cz} \tan \varphi_z^{gen}$.

Die generalisierte akustische Last ist die allgemeinere Formulierung des Konzepts eines reellen Slipparameters, der die akustische Last ohne Slip modifiziert und eine Diskontinuität in der Partikelgeschwindigkeit repräsentiert /154/:

$$Z_L^{noslip} \longrightarrow Z_L^{slip} = \frac{Z_L^{noslip}}{1 + s Z_L^{noslip}} \quad (37).$$

Durch Variation der zusätzlichen Parameter der Zwischenschicht kann nun die Anpassung an Meßwerte vorgenommen werden. Dies ist z. B. mit einer Variation des Parameters s und der Annahme einer bestimmten Oberflächenrauigkeit einer gravimetrisch wirkenden Konfektionierungsschicht für eine biochemische Sol-Gel-Reaktion erfolgreich angewandt worden /155/. Ein Beweis für die Existenz von Slip kann daraus nicht abgeleitet werden. Die generalisierten Parameter können jedoch auf ihre Sinnfälligkeit geprüft werden, indem geometrische und Materialparameter der Zwischenschicht gesucht werden, die eine äquivalente Phasenverschiebung erzeugen /156/. Diese müssen nicht mehr auf einen eindimensionalen Ansatz beschränkt bleiben.

5. Ausblick

Akustische Sensoren haben als Sensoren für physikalische und chemische Größen ihre Leistungsfähigkeit nachgewiesen. In den traditionellen Anwendungen, z. B. als massensensitiver Gassensor, befinden sie sich im Wettstreit mit konkurrierenden Methoden. In flüssigen Systemen haben die meisten akustischen Sensoren Vorzüge aufzuweisen, die ihnen weitreichende Perspektiven sowohl zur Lösung aktueller Forschungsaufgaben als auch in derzeit entstehenden Märkten einräumen.

Mit dem *Transmission-Line*-Modell oder den daraus unter vereinfachenden Annahmen abgeleiteten *Acoustic-Load*-Konzept oder dem modifizierten Butterworth-Van Dyke Modell stehen leistungsfähige Tools zur Beschreibung und Analyse von QCR – Sensoren zur Verfügung, die in angepaßter Form auch auf die Familie der SAW – Sensoren übertragbar sind. Insbesondere können Funktionsschichten auf der Basis viskoelastischer Materialien in ihrem akustischen Verhalten beschrieben werden. Damit wird der massensensitive akustische Sensor zu einem Spezialfall eines Sensors, der Änderungen der akustischen Last an seiner Oberfläche detektiert. Änderungen der akustischen Last können neben Masseänderungen auch durch Änderungen der viskoelastischen Eigenschaften einer dünnen, an den Sensor angrenzenden Schicht hervorgerufen werden. Damit eröffnet sich akustischen Sensoren ein Einsatzgebiet, in dem Grenzflächenphänomene eine wesentliche Rolle spielen, und das nur von wenigen Sensoren besetzt ist. Die Beobachtung solcher Effekte erfordert nicht eine komplette Impedanzanalyse des Sensors. In vielen Fällen können die Effekte bereits auf der Basis von zwei Parametern analysiert werden, der Resonanzfrequenz des Sensors und einer der Dissipation akustischer Energie entsprechenden Größe. Moderne Elektronik stellt beide Größen praktisch kontinuierlich on-line zur Verfügung.

Akustische Sensoren können neben den akustischen Größen auch andere Meßgrößen direkt erfassen. Durch spezielles Elektrodendesign können in bestimmtem Umfang dielektrische Eigenschaften gemessen und somit flüssige Systeme mit einem weiteren Parameter beschrieben werden /157/. Die Enthalpie der Wechselwirkung der funktionalisierten Quarzoberfläche mit Gasen kann mit einem QCM-Mikrokalorimeter gemessen werden /158/. Die Kombination mit anderen Sensoren in einem Sensorsystem ist ohnehin möglich.

Der größte Entwicklungsschub bei akustischen Mikrosensoren ist auf dem Gebiet der chemischen und Biosensoren zu erwarten. Die Vorzüge liegen in der Universalität des Meßprinzips, der erreichbaren Detektionsschwelle, der Einsatzfähigkeit in gasförmigen und flüssigen Realproben.

Zweifellos kommt der Entwicklung sensitiver Materialien eine zentrale Bedeutung zu. Aus Anwendersicht müssen jedoch gleichrangig einige ingenieurtechnische Probleme gelöst werden, um akustische Mikrosensoren in breiter Front aus dem labortechnischen Maßstab herauszuführen.

Auswahl und Verfügbarkeit sensitiver Materialien: Dies ist ein zentrales Problem aller chemischen Sensoren. Wie eingangs erwähnt, können sowohl Konzentration eines gesuchten Analyten als auch Umgebungsbedingungen bei verschiedenen Anwendungen beträchtlich variieren, so daß insbesondere die Funktionsschichten eines Sensorarrays an die Aufgabenstellung immer wieder neu angepaßt werden müssen. Die Universalität des Meßprinzips kann nur dann erfolgreich zum Tragen gebracht werden, wenn auf umfangreiches Datenmaterial zurückgegriffen werden kann, z. B. in Form wissensbasierter Systeme, um den Auswahlprozeß geeigneter Materialien auf ein Minimum zu verkürzen. Verfügbarkeit ist kein prinzipielles Problem, obwohl bei chemisch sensitiven Beschichtungen zum Teil auf Spezialchemikalien bzw. bei biochemisch aktiven Beschichtungen auf speziell aufbereitete Biomaterialien zurückgegriffen wird. Der Aufbau stabiler (geschäftlicher)

Beziehungen zur Beschaffung der Materialien in der notwendigen Menge und erforderlichen Qualität ist jedoch eine nicht zu unterschätzende Herausforderung.

Reproduzierbarkeit und Kalibrierung: Die Reproduzierbarkeit des Sensorsignals zumindest mit Sensoren einer Charge ist das Schlüsselproblem, dem in Zukunft verstärkt Aufmerksamkeit gewidmet werden muß. Die akustischen Grundelemente der Sensoren stehen mit sehr hoher Reproduzierbarkeit ihrer Parameter zur Verfügung. Dagegen ist die Austauschbarkeit der funktionalisierten Sensoren in der Regel noch mangelhaft. Die Beschichtung erfolgt vorwiegend manuell, auch wenn hochwertige Anlagen aus der Halbleitertechnologie verwendet werden. Dies führt zu einer unakzeptablen Varianz in den für die Signalwandlung wichtigen Größen und zieht die Notwendigkeit einer mehr oder weniger aufwendigen Kalibrierung nach sich. Um einen konkurrenzfähigen Preis erzielen zu können, sind automatische oder halbautomatische Beschichtungsverfahren oder zumindest solche unter Nutzung von Handhabungswerkzeugen notwendig.

Eine hohe Reproduzierbarkeit der chemisch/biochemischen Sensitivität der Funktionsschicht erfordert eine präzise Kontrolle der Prozeßbedingungen, definierte Umgebungsbedingungen, sorgfältige Reinigung des Sensorgrundelements und der verwendeten Substanzen und ggf. eine (thermische) Nachbehandlung des funktionalisierten Sensors. Je anspruchsvoller die Beschichtungstechnologie desto umfangreicher werden die Möglichkeit und Notwendigkeit der Optimierung der Prozeßparameter /84/.

Das Ziel dieser Aktivitäten muß darin bestehen, den Sensor nur mit der Messung seiner Resonanzfrequenz und seiner Dämpfung vor und nach der Beschichtung kalibrieren zu können.

Robustheit und Langzeitstabilität: Wie die Anwendungsbeispiele physikalischer resonanter Sensoren zeigen, zeichnen sich piezoelektrische Sensoren durch sehr gute Robustheit und Langzeitstabilität aus. Dagegen sind Sensoren mit einer dünnen Funktionsschicht grundsätzlich Grenzen gesetzt. In gleichem Maße, wie die Sensoren eine begrenzte Anzahl sorbierter Moleküle nachweisen sollen, unterliegen sie einer Drift durch 'Verlust' oder unspezifischer Anlagerung kleinster Stoffmengen, durch irreversible Reaktionen oder durch Änderung der Filmmorphologie. In bestimmtem Maße kann dieses Problem durch Selbsttest und Selbstkalibrierung ausgeglichen werden. Dennoch muß der Sensor nach einer bestimmten Zeit ausgetauscht werden, was erneut Reproduzierbarkeit und einfacher Kalibrierung voraussetzt.

Sensorelement: Die Anwendbarkeit von Schwingquarzen und SAW - Elementen, die in ihrer ursprünglichen Bestimmung nicht für Sensoranwendungen gedacht waren, ist zweifellos ein praktischer Gewinn. Allerdings ist das Design dieser Elemente nicht auf die spezifischen Erfordernisse der Chemo- und Biosensoren zugeschnitten. Dies betrifft in erster Linie die Durchführung der speziellen Prozeßschritte zur Funktionalisierung und Konfektionierung der Sensoren und die Integration in ein Meßsystem. Wie in einem redaktionellen Beitrag zu QCM - Sensoren in *Analytical Chemistry* 2001 richtig festgestellt wurde, haben sich die Sensoren seit Jahren nicht grundsätzlich geändert /159/. In dieser Form sind sie aber schlecht zu handhaben, etwa bei der Funktionalisierung in großen Stückzahlen oder beim Austausch verbrauchter Sensorelemente. Sensoren für flüssige Medien müssen in eine Meßzelle eingeklebt oder geeignet abgedichtet werden. Dieser Zustand ist wenig praxisrelevant. Zwei besser an Sensorapplikationen angepaßte Lösungen sind 'all quartz' /160/ und die in /84/ entwickelten Quarz-Keramik-Chips, bei der der Schwingquarz auf ein Keramiksubstrat montiert ist und sich die Kontaktpads auf der Keramik befinden. Sie zeigen die Richtung notwendiger Entwicklungsarbeiten.

Eine besondere Ausführungsform sind Einweg-Sensoren. Zusätzlich zu den genannten Problemstellungen müssen solche Sensoren sehr preiswert sein. Hier sind akustischen Mikrosensoren in ihrer bisherigen Ausführungsform Grenzen gesetzt, da die Funktionsschicht direkt auf das Grundelement aufgebracht wird. Prinzipiell bietet sich die Möglichkeit der Regeneration und Wiederverwendung des piezoelektrischen Grundelements. Das MARS-Prinzip /48/ kann eine interessante Alternative bieten, da der Träger der Funktionsschicht ein sehr preiswertes Element ist.

Inwieweit mikromechanische Sensoren die traditionellen akustischen Sensoren verdrängen können, ist derzeit nicht abzusehen. Zwar konnte bereits die außergewöhnliche Sensitivität von Strukturen, wie sie für die Atomkraftmikroskopie (AFM) Anwendung finden, gezeigt werden, ein akustischen Sensoren vergleichbar arbeitendes Sensorsystem ist noch nicht verfügbar. Die Mikromechanik hat das Potential, hochempfindliche, integrierte Sensorarrays zu fertigen, allerdings kommt dieses Potential nur zum Tragen, wenn adäquate Mikrodosiervorrichtungen z. B. zur Funktionalisierung der Sensoren oder zum Aufbringen kleinster Probenvolumina zur Verfügung stehen.

Systemintegration: Mikrofabrikationstechnologien rücken den Aufbau kompletter Sensorsysteme wie beispielsweise integrierter chemischer Analysensysteme in den Mittelpunkt. Sie werden derzeit vorrangig auf Halbleitermaterialien angewandt. Ein solches System kann neben dem Sensorarray Elemente zur Probenanreicherung, Separierung und Erzeugung von Referenzmedien enthalten. Das Sandia μ ChemLabTM besteht beispielsweise aus einem miniaturisiertem Pre-Konzentrator mit einer selektiven Absorptionsschicht, einer integrierten gaschromatographischen Säule und einem SAW – Sensorarray /161/. Alle Elemente können monolithisch in GaAs gefertigt werden.

Die Potenzen von Quarz sind bisher nicht richtig genutzt worden, obwohl die Basistechnologien zur Herstellung von Membranen, Kanälen oder zur Oberflächenbehandlung verfügbar sind. Insbesondere für mikrofluidische Systeme können sich deshalb interessante Perspektiven ergeben, weil im Gegensatz zu Silizium auch akustische Komponenten mit vergleichsweise hoher Energiedichte realisiert werden können.

Sensorinterfaceelektronik: Mit der gleichzeitigen Verfügbarkeit von Frequenz und Ersatzwiderstand bzw. äquivalenter Größen für die Dämpfung haben moderne Oszillatoren eine wichtige Qualitätsstufe insbesondere für den Sensoreinsatz in flüssiger Umgebung erreicht. Wegen der extrem kleinen Probenvolumina, die bei neuen Anwendungen z. B. in der Proteinforschung zur Verfügung stehen, werden neue Konzepte erforderlich, die mit deutlich kleineren sensorisch aktiven Flächen arbeiten, etwa QCR – Sensoren mit sehr kleinen Elektrodenflächen oder gekoppelte QCR - Resonatoren. Dünngeätzte Schwingquarze mit Resonanzfrequenzen von 30 MHz und höher verbinden beispielsweise eine kleine Elektrodenfläche mit einer verbesserten Massesensitivität, allerdings bei Verlust an Güte. Daraus resultieren neue Herausforderungen an die Sensorinterfaceelektronik.

Theorie: Das TL-Modell stößt bei der Analyse der Bindung größerer Biomoleküle wie Proteine und bei größeren Strukturen wie Liposome oder Zellen an seine Grenzen. Zwar können mit einer generalisierten akustischen Last experimentelle Befunde mit Biomolekülen durch eine spezielle Zwischenschicht nachgebildet werden, der physikalische Hintergrund der verwendeten generalisierten Phasenverschiebung ist jedoch weitestgehend unklar. Der Lösung dieses Problems kommt deshalb eine so große Bedeutung zu, weil akustische Sensoren offensichtlich in der Lage sind, Effekte zu messen, die mit anderen, insbesondere optischen Methoden nur unzureichend erfaßt werden. Die Effekte stehen in unmittelbarem Zusammenhang mit der Wirkungsweise von Proteinen. Vermutlich handelt es sich um Konformationsänderungen, die die viskoelastischen Eigenschaften der Proteinschicht und ihre

Kopplung mit dem akustischen Sensor unter Berücksichtigung der wässrigen Umgebung ändern. Die eindimensionale Beschreibung der Grenzflächenphänomene ist in diesen Dimensionen nicht ausreichend. Wie bereits bei der akustischen und optischen Schichtdickenbestimmung (Kapitel Scherparameterbestimmung) diskutiert, wäre die Sensitivität akustischer Sensoren gegenüber solchen Effekten auf die um Größenordnungen größere Änderung von Scherparametern im Vergleich zum Brechungsindex zurückzuführen. Die besondere Herausforderung besteht nicht nur in der theoretischen Beschreibung der Zusammenhänge, sondern auch in der experimentellen Verifikation, die den gezielten Aufbau von Grenzflächen beinhaltet. Die derzeit beobachteten Effekte sind zwar reproduzierbar, aber nicht steuerbar. Um akustische Sensoren zum Monitoring von Proteinwechselwirkungsmechanismen wirksam einsetzen zu können, müssen der Detektionsmechanismus und das adäquate Design des Sensors geklärt sein.

Eine ähnliche Situation trifft auf Molekülverbände zu, deren Größe die Eindringtiefe der akustischen Welle im umgebenden Medium (Wasser) übertrifft. Auch hier werden reproduzierbare Ergebnisse gewonnen, Arbeiten an Modellsystemen sind aber erst begonnen worden /162/. Zwar lassen sich Sedimentation, Filmbildung und Filmformation den Sensorsignalen zuordnen, der Zusammenhang zur Masse, zur Form oder zur Steifigkeit der Molekülverbände ist jedoch weitestgehend unklar. Auch hier stehen praktische Fragen, wie z. B. das Verhalten von Arzneistoffträgersystemen beim Andocken an die immobilisierte Trägerstruktur und die Freigabe der Arzneistoffe oder das Verhalten lebender Zellen, hinter den theoretischen Analysen.

Resonante Sensoren, mikromechanische resonante Sensoren, Ultraschallsensoren oder akustische Mikrosensoren, haben ihr Potential bei weitem noch nicht ausgeschöpft und werden ihren Platz bei der Lösung der vielfältigen meßtechnischen Aufgaben der Zukunft einnehmen.

Literatur

- 1 J.R. Vig, Y. Kim, "Noise in microelectromechanical system resonators", IEEE Trans. Ultrason., Ferroel., Freq. Contr. **46** (1999), 1558-1565.
- 2 H. Fritsch, R. Lucklum, T. Iwert, P. Hauptmann, D. Scholz, E. Peiner, A. Schlachetzki, "A low-frequency micromechanical resonant vibration sensor for wear monitoring", Sensors Actuators A **62** (1997), 616-620.
- 3 L. Bergmann, "Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik", Hirzel Verlag, Stuttgart, 1954.
- 4 P. Hauptmann, R. Lucklum, A. Püttmer, B. Henning, "Ultrasonic sensors for process monitoring and chemical analysis: State-of-the-art and trends", Sensors and Actuators A **67** (1998), 32-48.
- 5 a) A. Püttmer, P. Hauptmann, B. Henning, "Ultrasonic density sensor for liquids", IEEE Trans. Ultrason., Ferroel., Freq. Contr. **47** (2000), 85-92.
- b) P. Hauptmann, "Ultraschallanwendungen in der Prozeßtechnik – Stand und Trends", Tagungsband Erstes Dresdener Seminar Partikeltechnik (2000), 17 - 35.
- c) P. Hauptmann, N. Hoppe, A. Püttmer, "Ultrasonic sensors for process industry", Proc. IEEE Int. Ultrasonics Symp. (2001), 369-378.
- 6 B. Henning, R. Lucklum, B. Kupfernagel, P. Hauptmann, "Ultrasonic sensor system for characterization of liquid systems", Sensors Actuators A **37-38** (1993), 309-316.
- 7 A. Püttmer, P. Hauptmann, R. Lucklum, B. Henning, O. Krause, "SPICE model for lossy piezoelectric transducers", IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Freq. Contr. **44** (1997), 60-66.
- 8 A. Püttmer, R. Lucklum, B. Henning, P. Hauptmann, "Improved ultrasonic density sensor with reduced diffraction influence", Sensors Actuators A **67** (1998), 8-12.
- 9 nach A. Ballato, "Piezoelectricity: History and new thrusts", Proc. Ultrason. Symp. Vol. 1 (1996), 575-583.
- 10 B.V. Mill Y.V. Pisarevsky, "Langasite-type materials: From discovery to present state", Proc. 2000 IEEE Int. Freq. Contr. Symp., 133-144.
- 11 J. Détaint, B. Capelle, O. Cambon, E. Philippot, "Properties of AT cut gallium phosphate resonators", Proc. 2000 IEEE Int. Freq. Contr. Symp., 145-157.
- 12 F. Kutzler, "Analysis of Six Key US Markets for Quartz Crystals and Oscillators: 2000-2005", 2000 IEEE Int. Freq. Contr. Symp. & Exh., p. 4.
- 13 B. Drafts, "Acoustic Wave Technology Sensors", Sensors Online **18** (2001), no. 17.
- 14 J.R. Hunt, R.C. Smythe, "Chemically-milled VHF and UHF AT-cut resonators", Proc. 39th Ann. Freq. Contr. Symp. (1985), 292-300.
- 15 A.J. Bernot, "Etching studies of AT-cut cultured quartz using etchants containing fluoride, salts, hydrofluoric acid, and ammonium bifluoride", Proc. 39th Ann. Freq. Contr. Symp. (1985), 271-275.
- 16 a) J.R. Vig, R.F. Filler, Y. Kim, "Microresonator sensor array", Proc. 1995 IEEE Int. Freq. Contr. Symp., 852-869.
- b) Z. Lin, C.M. Yip, I.S. Joseph, M.D. Ward, "Operation of an ultrasensitive 30 MHz quartz crystal microbalance in liquids", Anal. Chem. **65** (1993), 1546-1551.
- 17 B. Zimmermann, R. Lucklum, P. Hauptmann, J. Rabe, S. Büttgenbach, "Electrical characterisation of high-frequency thickness-shear-mode resonators by impedance analysis", Sensor Actuators B **76** (2001), 47-57.
- 18 a) R.M. White, F.W. Voltmer, "Direct piezoelectric coupling to surface elastic waves", Appl. Phys. Lett. **7** (1965), 314-316.
- b) S.G. Joshi, R.M. White, "Excitation and detection of surface elastic waves in piezoelectric crystals", J. Acoust. Soc. Am. **46** (1969), 17-27.
- 19 J.W.S Rayleigh, "On waves propagating along the plane surface of an elastic solid", Proc. London Math Soc. **17** (1885), 4-11.
- 20 a) H. Wohltjen, R. Dessy, "Surface acoustic wave probe for chemical analysis – Introduction and instrument description", Anal. Chem. **51** (1979), 1458-1464.
- b) V.I. Anisimkin, E. Verona, "New capabilities for optimized SAW gas sensors", IEEE Trans. Ultrason., Ferroel., Freq. Contr. **48** (2001), 1413-1418.
- 21 R. Peach, "On the existence of surface acoustic waves on piezoelectric substrates", IEEE Trans. Ultrason., Ferroel., Freq. Contr. **48** (2001), 1308-1320.
- 22 M.F. Lewis, "Surface skimming bulk wave, SSBW", Proc. IEEE Ultrasonics Symp. (1977), 744-752.
- 23 a) I.D. Avramov, "Gigahertz range resonant devices for oscillator applications using shear horizontal acoustic waves", IEEE Trans. Ultrason., Ferroel., Freq. Contr. **40** (1993), 459-468.

- b) I.D. Avramov, M. Rapp, S. Kurosawa, P. Krawczak, E. Radeva, "Gas sensitivity comparison of polymer coated SAW and STW resonators operating at the same acoustic wave length", Proc. 2001 IEEE Int. Freq. Symp., 465-473.
- c) T. Nomura, A. Saitoh and Y. Horikoshi, "Measurement of acoustic properties of liquid using liquid flow SH-SAW sensor system", Sensors Actuators B **76** (2001), 69-73.
- 24 B.A. Auld, J.J. Gagnepain, M.Tan, "Horizontal shear surface waves on corrugated surfaces", Electronics Lett. **12** (1976), 650-651.
- 25 E.A. Ash, "Surface wave grating reflectors and resonators", IEEE Int. Microwave Symp. (1970), 385-386.
- 26 R.C.M. Li, J. Melngailis, "The influence of stored energy at step discontinuities on the behaviour of surface-wave gratings", IEEE Trans. **SU-22** (1975), 189-198.
- 27 a) A.E.H. Love, "Some Problems of Geodynamics", Cambridge, 1911; Dover 1967.
- b) J.E. May, "Guided Wave Ultrasonic Delay Lines", in W.P.Mason (ed.) "Physical Acoustics", Vol. 1A, Academic Press 1964, 417-483.
- 28 D.P. Morgan, "Surface-wave Devices for Signal Processing", Elsevier, New York, 1991.
- 29 a) G. McHale, M.I. Newton, F. Martin, E. Gizeli, K.A. Melzak, "Resonant conditions for Love wave guiding layer thickness", Appl. Phys. Lett. **79** (2001), 3542-3543.
- b) G. McHale, M.I. Newton, F. Martin, "Theoretical mass sensitivity of Love wave and layer guided acoustic plate mode sensors", J. Appl. Phys. **91** (2002), 9701-9710.
- 30 a) E. Gizeli, N. Goddard, C. Lowe, A. Stevenson, "A Love plate biosensor utilising a polymer layer", Sensors Actuators B **6** (1992), 131-137.
- b) E. Gizeli, "Design considerations for the acoustic waveguide biosensor", Smart Mater. Struct. **6** (1997), 700-706.
- c) G.L. Harding, J. Du, "Design and properties of quartz-based Love wave acoustic sensors incorporating silicon dioxide and PMMA guiding layers", Smart Mater. Struct. **6** (1997), 716-720.
- 31 C. Zimmermann, D. Rebière, C. Déjous, J. Pistré, E. Chastaing, R. Planade, "A Love-wave gas sensor coated with functionalized polysiloxane for sensing organophosphorus compounds", Sensors Actuators B **76** (2001), 86-94.
- 32 H. Engan, K.A. Ingebrigtsen, A.Tonning, "Elastic surface waves in α -quartz: Observation of leaky surface waves", Appl. Phys. Lett. **10** (1967), 311-313.
- 33 O. Kawachi, S. Mineyoshi, G. Endoh, M. Ueda, O. Ikata, K. Hashimoto, M. Yamaguchi, "Optimal cut for leaky SAW on LiTaO₃ for high performance resonators and filters", IEEE Trans. Ultrason., Ferroel., Freq. Contr. **48** (2001), 1442-1448.
- 34 J. Kondoh, Y. Matsui, S. Shikawa, "SH-SAW biosensor based on pH change", Proc. 1993 IEEE Ultrason. Symp. 337-340.
- 35 X. Tong, "Novel propagation direction of quasi-longitudinal Leaky Surface Acoustic Wave on quartz and its potential as liquid sensors", Sensors Actuators A **78**, 2-3 (1999), 160-162.
- 36 J.L.Bleustein, "A new surface wave in piezoelectric materials", Appl. Phys. Lett. **13** (1968), 412-413.
- Y.V.Gulyaev, "Electroacoustic surface waves in solids", Soviet Phys. JETP Lett. **9** (1969), 37-38.
- 37 a) C.-C. Tseng, "Piezoelectric surface waves in cubic and orthorhombic crystals", J. Appl. Lett. **16** (1970), 2553-2555.
- b) D.K.T. Chu, J.D. Bierlein, "Surface acoustic wave and Bleustein-Gulyaev wave generation in KTiOPO₄ crystals", Appl. Phys. Lett. **63** (1973), 2041-2043.
- c) W. Soluch, "Properties of Bleustein-Gulyaev waves in Li₂B₄O₇ crystal", Proc. Ultrason. Symp. (1993), 237-241.
- d) K. Hashimoto, M. Yamaguchi, "Excitation and Propagation of Shear-Horizontal-Type Surface and Bulk Acoustic Waves", IEEE Trans. Ultrason., Ferroel., Freq. Contr. **48** (2001), 1181-1188.
- 38 P. Kielczynski, R. Plowiec, "Determination of the shear impedance of viscoelastic liquids using Love and Bleustein-Gulyaev surface waves", J. Acoust. Soc. Am. **86** (1989), 818-827.
- 39 C. Zhang, J.J. Caron, J.F. Vetelino, "The Bleustein-Gulyaev wave for liquid sensing applications", Sensors Actuators B **76** (2001), 64-68.
- 40 a) R.M. White, P.J. Wicher, S.W. Wenzel, E.T. Zellers, "Plate-mode ultrasonic oscillator sensors", IEEE Trans. Ultrason., Ferroel., Freq. Contr. **34** (1987), 172-178.
- b) R.M. White, S.W. Wenzel, "Fluid loading of a Lamb wave sensor", Appl. Phys. Lett. **26** (1988), 1653-1655.
- 41 T. Giesler, J.-U. Meyer, "Electrostatically excited and capacitively detected flexural plate waves on thin silicon nitride membranes with chemical sensor applications", Sensors Actuators B **18** (1994), 103-106.

- 42 S.J. Martin, M.A. Buttler, J.J. Spates, W.K. Schubert, M.-A. Mitchell, "Magnetically-excited flexural
plate wave resonators", *IEEE Trans. Ultrason., Ferroel., Freq. Contr.* **45** (1998), 1381-1387.
- 43 a) A.J. Ricco, S.J. Martin, "Acoustic wave viscosity sensor", *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987), 1474-1476.
b) J. Hou, H. van de Vaart, "Mass sensitivity of plate modes in surface acoustic wave devices and their
potential as chemical sensors", *Proc. 1987 IEEE Ultrason. Symp.*, 573-578.
c) F. Bender, R. Dahint, F. Josse, A.J. Ricco, S.J. Martin, "Characteristics of acoustic plate modes on
rotated Y-cuts of quartz utilized for biosensing applications", *Anal. Chem.* **71** (1999), 5064-5068.
- 44 a) P.H. Carr, A. Jhunjhunwala, L.A. Veilleux, J.F. Vetelino, J.C. Field, "New low loss high coupling
mode up to 1 GHz on LiNbO₃", *Proc. 1977 Ultrason. Symp.*, 679-682.
b) F. Josse, J.C. Andle, J.F. Vetelino, R. Dahint, M. Grunze, "Theoretical and experimental study of
mass sensitivity of PSAW-APMs on ZX-LiNbO₃", *IEEE Trans. Ultrason., Ferroel., Freq. Contr.* **42**
(1995), 517-524.
- 45 J.C. Andle, J.F. Vetelino, "Acoustic wave biosensors", *Sensors and Actuators A* **44** (1994), 167-176.
46 R.C. Williamson, "Case studies of successful surface-acoustic-wave devices", *IEEE Ultrason. Symp.*
(1977), 460-468.
- 47 H. Chiriac, M. Pletea, E. Hristoforou, "Magneto-surface-acoustic-waves microdevice using thin film
technology: Design and fabrication process", *Sensors Actuators A* **91** (2001), 107-111.
48 A.C. Stevenson, C.R. Lowe, "Magnetic-acoustic-resonator sensors (MARS): A new sensing
technology", *Sensors Actuators A* **72** (1999), 32-37.
- 49 F. Padilla, M. Gindre, J.-Y. Le Huérou, "Model and measurements of the electrical input impedance
of a plate-liquid-plate acoustic resonator", *IEEE Trans. Ultrason., Ferroel., Freq. Contr.* **48** (2001),
838-843.
- 50 a) W.C. Wang, P. Staecker, R.C.M. Li, "Elastic wave guided by a fluid layer: A new type of ultrasonic
wave propagation", *Appl. Phys. Lett.* **16** (1970), 291-293.
b) J. Wilkinson, C.D.W. Wilkinson, "Elastic waves in a liquid layer with different upper and lower
elastic layers", *Electron. Lett.* **16** (1979), 426-428.
- 51 G. Sauerbrey, "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur
Mikrowägung", *Z. Phys.* **155** (1959), 206-222.
- 52 F.R. Lack, G.W. Willard, I.E. Fair, "Some improvements in quartz crystal circuit elements", *Bell Syst.*
Tech. J. **13** (1934), 453-463.
- 53 W.H. Wade, L.J. Slutsky, "Quartz crystal thermometer", *Rev. Sci. Instr.* **33** (1962), 212-213.
54 D.L. Hammond, A. Benjaminson, "Linear quartz thermometer", *Instr. Contr. Syst.* **38** (1962), 115.
55 H. Ziegler, "A low-cost digital sensor system", *Sensors Actuators* **5** (1984), 169-178.
56 A.D. Ballato, R. Bechmann, "Effect of initial stress on vibrating quartz plates", *Proc. IRE* **48** (1960),
261-262.
- 57 P.C.Y. Lee, W.S. Lin, "Piezoelectrically forced vibrations of rectangular SC-cut quartz plates", *J.*
Appl. Phys. **83** (1998), 7822-7833.
- 58 a) R.J. Besson, J.J. Boy, "A dual-mode thickness-shear quartz resonator pressure sensor", *IEEE Trans.*
Ultrason., Ferroel., Freq. Contr. **40** (1993), 584-591.
b) L.D. Clayton, E.P. EerNisse, "Quartz thickness-shear-mode pressure sensor design for enhanced
sensitivity", *IEEE Trans. Ultrason., Ferroel., Freq. Contr.* **45** (1998), 1196-1203.
c) Z. Wang, H. Zhu, Y. Dong, J. Wang, G. Feng, "Force-frequency coefficient of symmetrical
incomplete circular quartz crystal resonator", *IEEE Trans. Ultrason., Ferroel., Freq. Contr.* **48**
(2001), 1471-1479.
- 59 E. EerNisse, R.B. Wiggins, "Review of thickness-shear mode quartz resonator sensors for
temperature and pressure", *IEEE Sensors J.* **1** (2001), 79-87.
- 60 R.L. Filler, "The acceleration sensitivity of quartz crystal oscillators: A review", *IEEE Trans.*
Ultrason., Ferroel., Freq. Contr. **35** (1988), 297-305.
- 61 J.A. Kosinski, R.A. Pastore, "Theory and design of piezoelectric resonators immune to acceleration:
Present state of the art", *IEEE Trans. Ultrason., Ferroel., Freq. Contr.* **48** (2001), 1426-1437.
- 62 F. Seifert, W.-E. Bulst, C. Ruppel, "Mechanical sensors based on surface acoustic waves", *Sensors*
Actuators A **44** (1994), 231-239.
- 63 a) W. Ma, W. Shi, "Temperature-sensitive cuts for surface acoustic waves in quartz", *IEEE Trans.*
Ultrason., Ferroel., Freq. Contr. **48** (2001), 333-335.
b) E. Henry-Briot, S. Ballandras, G. Marianneau, G. Martin, "Influence of metal thickness on phase
velocity and thermal sensitivity of SAW devices", *IEEE Trans. Ultrason., Ferroel., Freq. Contr.* **48**
(2001), 538-546.
- 64 a) G. Scholl, F. Schmidt, T. Ostertag, L. Reindl, H. Scherr, U. Wolff, "Wireless passive SAW sensor
system for industrial and domestic applications", *Proc. 1998 IEEE Int. Freq. Cont. Symp.*, 595-601.

- b) J. Hornsteiner, E. Born, G. Fischerauer, E. Riha, "Surface acoustic wave sensors for high-temperature applications", Proc. 1998 IEEE Int. Freq. Cont. Symp., 615-620.
- 65 M. Ishido, "Acoustic-wave-based voltage sensors", Sensors Actuators A **44** (1994), 183-189.
- 66 W. Buff, "Passive remote sensing for temperature and pressure using SAW resonator devices", IEEE Trans. Ultrason., Ferroel., Freq. Contr. **45** (1998), 1388-1392.
- 67 W.E. Bulst, G. Fischerauer, L. Reindl, "State of the art in wireless sensing with surface acoustic waves", Proc. 24th Annu. Conf. IEEE Industr. Electron. Soc. (1998), 2391-2396.
- 68 W. Cheng, Y. Dong, G. Feng, "A multi-resolution wireless force sensing system based upon a passive SAW device", IEEE Trans. Ultrason., Ferroel., Freq. Contr. **48** (2001), 1438-1441.
- 69 U. Wolff, F.L. Dickert, G.K. Fischerauer, W. Greibl, C.C.W. Ruppel, "SAW sensors for harsh environment", IEEE Sensors J. **1** (2001), 4-13.
- 70 A. Wixforth, J.P. Kotthaus, G. Weimann, "Quantum oscillations in the surface-acoustic-wave attenuation caused by a two-dimensional electron system", Phys. Rev. Lett. **56** (1986), 2104-2106.
- 71 a) R.L. Willett, M.A. Paalanen, R.R. Ruel, K.W. West, L.N. Pfeiffer, D.J. Bishop, "Anomalous sound propagation at $\nu=1/2$ in a 2D electron gas: Observation of a spontaneously broken translational symmetry?", Phys. Rev. Lett. **65** (1990), 112-115.
- b) R.L. Willett, K.W. West, L.N. Pfeiffer, "Transition in the correlated 2D electron system induced by a periodic density modulation", Phys. Rev. Lett. **78** (1997), 4478-4481.
- c) J.H. Smet, S. Jobst, K. von Klitzing, D. Weiss, W. Wegschneider, V. Umansky, "Commensurate composite fermions in weak periodic electrostatic potentials: Direct evidence of a periodic effective magnetic field", Phys. Rev. Lett. **83** (1999), 2620-2623.
- d) S. Sakhi, "Periodic density modulation effects on a correlated two-dimensional composite fermion system", Phys. Rev. B **64** (2001), 113101-1-4.
- 72 J.M. Shilton, D.R. Mace, V.I. Talyanskii, M. Pepper, M.Y. Simmons, A.C. Churchill, D.A. Ritchie, "Effect of spatial dispersion on acoustoelectric current in a high-mobility two-dimensional electron gas", Phys. Rev. B **51** (1995), 14770-14773.
- 73 V.I. Talyanskii, J.M. Shilton, M. Pepper, C.G. Smith, J.B. Ford, E.H. Linfield, D.A. Ritchie, G.A.C. Jones, "Single-electron transport in a one-dimensional channel by high-frequency surface acoustic waves", Phys. Rev. B **56** (1997), 15180-15184.
- 74 King, W.H. jr., "Piezoelectric sorption detector", Anal. Chem. **36** (1964), 1735-1739.
- 75 a) F. Vögtle, W.M. Müller, W.H. Watson, "Stereochemistry of the complexes of neutral guests with neutral crown host molecules", Top. Curr. Chem. **125** (1984), 131-164.
- b) P. Soncini, S. Bonsignore, E. Dalcanale, F. Ugozzoli, "Cavitands as versatile molecular receptors", J. Org. Chem. **57** (1992), 4608.
- c) F.L. Dickert, O. Schuster, "Mass sensitive detection of solvent vapours with calix[n]arenes-Conformational adaption to the analyte", Adv. Mat. **5** (1993), 826-829.
- d) F.L. Dickert, U.P.A. Bäumlner, G.K. Zwissler, "Supramolecular structures and chemical sensing", Synthetic Mat. **61** (1993), 47-52.
- e) F.L. Dickert, R. Sikorski, "Supramolecular strategies in chemical sensing", Mat. Sci. Eng. C **10** (1999), 39-46.
- f) E.T. Zellers, M. Oborny, R. Thomas, A. Ricco, G.C. Frye-Mason, G.-Z. Zhang, C. Pugh, "Shape-selectivity with liquid crystal and side-chain liquid crystalline polymer SAW sensor interfaces", Proc. Eurosensors XIII (1999), 73-74.
- 76 a) R. Lucklum, B. Henning, P. Hauptmann, K.D. Schierbaum, S. Vaihinger, W. Göpel, "Quartz microbalance sensors for gas detection", Sensors and Actuators A **25-27** (1991), 705-710.
- b) J. Hartmann, J. Auge, R. Lucklum, S. Rösler, P. Hauptmann, B. Adler, E. Dalcanale, "Supramolecular interactions on mass sensitive sensors in gas phases and liquids", Sensors Actuators B **34** (1996), 305-311.
- c) S. Rösler, R. Lucklum, R. Borngräber, J. Hartmann, P. Hauptmann: "Sensor system for the determination of organic pollutants in water by thickness shear mode resonators", Sensors and Actuators B **48** (1998), 415-24.
- 77 R. Lucklum, S. Rösler, J. Hartmann, P. Hauptmann, "On-line detection of organic pollutants in water by thickness shear mode resonators", Sensors Actuators B **35-36** (1996), 103-111.
- 78 a) F.L. Dickert, O. Hayden, "Molecular imprinting in chemical sensing", TrAC Trends Anal. Chem. **18** (1999), 192-199.
- b) F.L. Dickert, P. Lieberzeit, M. Tortschanoff, "Molecular imprints as artificial antibodies – a new generation of chemical sensors", Sensors Actuators B **65** (2000), 186-189.
- c) F.L. Dickert, K. Halikias, O. Hayden, L. Piu, R. Sikorski, "Sensors based on fingerprints of neutral and ionic analytes in polymeric materials", Sensors Actuators B **76** (2001), 295-298.

- d) C.J. Percival, S. Stanley, M. Galle, A. Braithwaite, M.I. Newton, G. McHale, Hayes, "Molecular-imprinted, polymer-coated quartz crystal microbalances for the detection of terpenes", *Anal. Chem.* **73** (2001), 4225-4228.
- e) L. Cao, X.C. Zhou, S.F. Li, "Enantioselective sensor based on microgravimetric quartz crystal microbalance with molecularly imprinted polymer film", *Analyst* **126** (2001), 184-188.
- f) Y. Tan Z. Zhou, P. Wang, L. Nie, S. Yao, "A study of a bio-mimetic recognition material for the BAW sensor by molecular imprinting and its application for the determination of paracetamol in the human serum and urine", *Talanta* **55** (2001), 337-347.
- g) T. Kobayashi, Y. Murawaki, P.S. Reddy, M. Abe, N. Fujii, "Molecular imprinting of caffeine and its recognition assay by quartz-crystal microbalance", *Anal. Chimica Acta* **435** (2001), 141-149.
- 79 a) R. Henrion, G. Henrion, "Multivariate Datenanalyse: Methodik und Anwendung in der Chemie und verwandten Gebieten", Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- b) K. Backhaus, B. Erichson, W. Plinke, R. Weiber, "Multivariate Analysenmethoden", Springer-Verlag, Berlin, 1995,
- b) D. Nauck, F. Klawonn, R. Kruse, "Neuronale Netze und Fuzzy-Systeme", Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1996.
- 80 a) A.J. Ricco, R.M. Crooks, G.C. Osbourn, "Surface Acoustic Wave chemical sensor arrays: New chemically sensitive interfaces combined with novel cluster analysis to detect volatile organic compounds and mixtures", *Accounts Chem. Research* **31** (1998), 289-296.
- b) G.C. Osbourn, J.W. Bartholomew, A.J. Ricco, G.C. Frye, "Visual-empirical region-of-influence pattern recognition applied to chemical microsensor array selection and chemical analysis", *Accounts Chem. Research* **31** (1998), 297-305.
- c) E.T. Zellers, J. Park, T. Hsu, W.A. Groves, "Establishing a limit of recognition for a vapor sensor array", *Anal. Chem.* **70** (1998), 4191-4201.
- d) A. Hierlemann, A.J. Ricco, K. Bodenhöfer, W. Göpel, "Effective use of molecular recognition in gas sensing: Results from acoustic wave and in situ FT-IR measurements", *Anal. Chem.* **71** (1999), 3022-3035.
- 81 a) E.T. Zellers, S.A. Batterman, M. Han, S.J. Patrash, "Optimal coating selection for the analysis of organic vapor mixtures with polymer-coated surface acoustic wave sensor arrays", *Anal. Chem.* **76** (1995), 1092-1106.
- b) J. Park, W.A. Groves, E.T. Zellers, "Vapor recognition with small arrays of polymer-coated microsensors. A comprehensive analysis", *Anal. Chem.* **71** (1999), 3877-3886.
- 82 a) S.J. Patrash, E.T. Zellers, "Characterization of polymeric surface acoustic wave sensor coatings and semiempirical models of sensor response to organic vapors", *Anal. Chem.* **65** (1993), 2055-2066.
- b) A. Hierlemann, A.J. Ricco, K. Bodenhöfer, A. Dominik, W. Göpel, "Conferring selectivity to chemical sensors via polymer side-chain selection: Thermodynamics of vapor sorption by a set of polysiloxanes on thickness-shear mode resonators", *Anal. Chem.* **72** (2000), 3696-3708.
- 83 R. Borngräber, F. Gereit, J. Hartmann, P. Hauptmann, "Artificial tongue for the detection of pollutants in the Baltic Sea", *Proc. Eurosensors XIII* (1999), 1013-1016.
- 84 R. Borngräber, "Quarzresonanzsensoren für flüssige Medien – Systemdesign und Anwendung", Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Shaker Verlag, Aachen 2001.
- 85 S. P. Sakti, **R. Lucklum**, P. Hauptmann, F. Bühling, S. Ansorge, "Disposable TSM-immunosensor based on the viscosity changes of the contacting medium", *Biosensors Bioelectron.* **16** (2001), 1101-1108.
- 86 a) Y. Long, Y. Liu, L. Lei, L. Nie, S. Yao, "Construction and application of phenytoin anion-selective electrode based on bulk acoustic wave (BAW) sensing technique", *Analyst* **126** (2001), 1090-1094.
- b) C. Zhang, J.F. Vetelino, "Bulk acoustic wave sensors for sensing measurand-induced electrical property changes in solutions", *IEEE Trans. Ultrason., Ferroel., Frequ. Contr.* **48** (2001), 773-778.
- c) T.A.P. Rocha Santos, A.C. Duarte, J.A.B.P. Oliveira, "A gas chromatography quartz crystal microbalance for speciation of nitroaromatic compounds in landfill gas", *Talanta* **54** (2001), 383-388.
- d) C. García-Verdugo-Caso, J.L. Hidalgo-Hidalgo-de-Cisneros, I. Naranjo-Rodríguez, D. Bellido-Milla, "A quartz crystal microbalance sensor for the detection of formic acid vapors", *Fresenius J. Anal. Chem.* **370** (2001), 393-398.
- e) M.T. Gomes, K.S. Tavares, J.A. Oliveira, "Development of a sensor for calcium based on quartz crystal microbalance", *Fresenius J. Anal. Chem.* **369** (2001), 616-619.
- f) J. M. Kim, J. Y. Park, S. H. Song, B. J. Lee, H. Muramatsu, S. M. Chang, "Analysis of Im-SH self-assembled monolayer formation and its interaction with Fe²⁺ and Zn²⁺ using quartz chemical analyzer", *Sensors Actuators B* **76** (2001), 74-79.

- g) K. H. Kang, J. M. Kim, D. K. Kim, S. B. Jung, J. S. Chang, Y. S. Kwon, "Effect of pH on the properties of palmitic acid LB films for gas sensors", *Sensors Actuators B* **77** (2001), 293-296.
- h) M. Matsuguchi, K. Tamai, Y. Sakai, "SO₂ gas sensors using polymers with different amino groups" *Sensors Actuators B* **77** (2001), 363-367.
- i) L.-X. Sun, T. Okada, "Studies on interactions between Nafion and organic vapours by quartz crystal microbalance" *J. Membrane Sci.* **183** (2001), 213-221.
- j) M. Naito, Y. Sasaki, T. Dewa, Y. Aoyama, Y. Okahata, "Effect of solvation on induce-fit molecular recognition in supercritical fluid to organic crystals immobilized on a quartz crystal microbalance", *J. Amer. Chem. Soc.* **123** (2001), 11037-11041.
- k) P. Krtil, A. Trojánek, Z. Samec, "Kinetics of water sorption in Nafion thin films - quartz crystal microbalance study", *J. Phys. Chem. B* **105** (2001), 7979-7983.
- l) D. Boudouris, J. Prinós, M. Bridakis, M. Pantoula, C. Panayiotou, "Measurement of HCFC-22 and HFC-152a sorption by polymers using a quartz crystal microbalance", *Indust. Eng. Chem. Res.* **40** (2001), 604-611.
- 87 a) Y. Tan, J. Yin, C. Liang, H. Peng, L. Nie, S. Yao, "A study of a new TSM bio-mimetic sensor using a molecularly imprinted polymer coating and its application for the determination of nicotine in human serum and urine.", *Bioelectrochem.* **53** (2001), 141-148.
- b) J. Wegener, A. Janshoff, C. Steinem, "The quartz crystal microbalance as a novel means to study cell-substrate interactions in situ", *Cell Biochem. Biophys.* **34** (2001), 121-151.
- c) J.J. Stålgren, P.M. Claesson, T. Wärnheim, "Adsorption of liposomes and emulsions studied with a quartz crystal microbalance", *Adv. Colloid Interface Sci.* **89-90** (2001), 383-394.
- d) J.B. Schenkman, I. Jansson, Y. Lvov, J.F. Rusling, S. Boussaad, N.J. Tao, "Charge-dependent sidedness of cytochrome P450 forms studied by quartz crystal microbalance and atomic force microscopy", *Arch Biochem. Biophys.* **385** (2001), 78-87.
- e) M. Liebau, A. Hildebrand, R.H. Neubert, "Bioadhesion of supramolecular structures at supported planar bilayers as studied by the quartz crystal microbalance", *Eur. Biophys. J.* **30** (2001), 42-52.
- f) H. Matsuno, K. Niikura, Y. Okahata, "Direct monitoring kinetic studies of DNA polymerase reactions on a DNA-immobilized quartz-crystal microbalance", *Chemistry* **7** (2001), 3305-3312.
- g) R.B. Towery, N.C. Fawcett, P. Zhang, J.A. Evans, "Genomic DNA hybridizes with the same rate constant on the QCM biosensor as in homogeneous solution", *Biosensors Bioelectron.* **16** (2001), 1-8.
- h) X.C. Zhou, L.Q. Huang, S.F. Li, "Microgravimetric DNA sensor based on quartz crystal microbalance: Comparison of oligonucleotide immobilization methods and the application in genetic diagnosis", *Biosens. Bioelectron.* **16** (2001), 85-95.
- i) S. Marx, N. Kaushansky, N. Gratziany, I. Barness, Z. Liron, "Acoustic and optical transduction of BuChE binding to procainamide modified surfaces", *Biosensors Bioelectron.* **16** (2001), 239-244.
- j) J. Halánek, M. Hepel, P. Skládal, "Investigation of highly sensitive piezoelectric immunosensors for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid", *Biosensors Bioelectron.* **16** (2001), 253-260.
- k) E. Utenthaler, M. Schräml, J. Mandel, S. Drost, "Ultrasensitive quartz crystal microbalance sensors for detection of M13-Phages in liquids", *Biosensors Bioelectron.* **16** (2001), 735-743.
- l) K.A. Marx, T. Zhou, A. Montrone, H. Schulze, S.J. Braunhut, "A quartz crystal microbalance cell biosensor: detection of microtubule alterations in living cells at nM nocodazole concentrations", *Biosensors Bioelectron.* **16** (2001), 773-782.
- m) X. Su, S. Low, J. Kwang, V.H.T. Chew, S.F.Y. Li, "Piezoelectric quartz crystal based veterinary diagnosis for Salmonella enteritidis infection in chicken and egg", *Sensors Actuators B* **75** (2001), 29-35.
- n) H. Aizawa, S. Kurosawa, K. Ogawa, M. Yoshimoto, J. Miyake, H. Tanaka, "Conventional diagnosis of C-reactive protein in serum using latex piezoelectric immunoassay", *Sensors Actuators B* **76** (2001), 173-176.
- o) D. Shen, M. Huang, L.-M. Chow, M. Yang, "Kinetic profile of the adsorption and conformational change of lysozyme on self-assembled monolayers as revealed by quartz crystal resonator", *Sensors Actuators B* **77** (2001), 664-670.
- p) M. Petcu, J. Cooney, C. Cook, D. Lauren, P. Schaare, P. Holland, "Molecular imprinting of a small substituted phenol of biological importance", *Analytica Chimica Acta* **435** (2001), 49-55.
- q) H. Aizawa, S. Kurosawa, M. Tanaka, M. Yoshimoto, J. Miyake, H. Tanaka, "Rapid diagnosis of *Treponema pallidum* in serum using latex piezoelectric immunoassay", *Analytica Chimica Acta* **437** (2001), 167-169.
- r) B.D. Spangler, E.A. Wilkinson, J.T. Murphy, B.J. Tyler, "Comparison of the Spreeta® surface plasmon resonance sensor and a quartz crystal microbalance for detection of *Escherichia coli* heat-labile enterotoxin", *Analytica Chimica Acta* **444** (2001), 149-161.

- s) M. Tanaka, A. Mochizuki, T. Motomura, K. Shimura, M. Onishi, Y. Okahata, "In situ studies on protein adsorption onto a poly(2-methoxyethylacrylate) surface by a quartz crystal microbalance", *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **193** (2001), 145-152.
- t) M. Reason, P. Teesdale-Spittle, R. Latham, G. Dawson, P. Porteous, G. Smith, "A TSM sensor investigation of low crystallinity cellulose films", *Int. J. Pharm.* **22** (2001) 121-128.
- u) S.L. Snellings, J. Fuller, D.W. Paul, "Response of a thickness-shear-mode acoustic wave sensor to the adsorption of lipoprotein particles", *Langmuir* **17** (2001), 2521-2527.
- v) A.-S. Cans, F. Höök, O. Shupliakov, A.G. Ewing, P.S. Eriksson, L. Brodin, O. Orwar, "Measurement of the dynamics of exocytosis and vesicle retrieval at cell populations using a quartz crystal microbalance", *Anal. Chem.* (2001), ASAP article, Web Release Date: November 3.
- w) F. Höök B. Kasemo, T. Nylander, C. Fant, K. Sott, H. Elwing, "Variations in coupled water, viscoelastic properties, and film thickness of a Mefp-1 protein film during adsorption and cross-linking: A quartz crystal microbalance with dissipation monitoring, ellipsometry, and surface plasmon resonance study", *Anal. Chem.* (2001), ASAP article, Web Release Date: November 16.
- 88 a) K. Bodenhofer, A. Hierlemann, G. Noetzel, U. Weimar, W. Göpel, "Performance of mass-sensitive devices for gas sensing: Thickness shear mode and surface acoustic wave transducers", *Anal. Chem.* **68** (1996), 2210-2218.
- b) E. Benes, M. Gröschl, F. Seifert, A. Pohl, "Comparison between BAW and SAW sensor principle", *Proc. 1997 IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 5-20.
- c) F.L. Dickert, P. Forth, M. Tortschanoff, W.E. Bulst, G. Fischerauer, U. Knauer, "SAW and QMB for chemical sensing", *Proc. 1997 IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 120-123.
- d) J.W. Grate, S.N. Kaganove, V.R. Bhethanabotla, "Comparisons of polymer/gas partition coefficients from response of thickness shear mode and surface acoustic wave vapor sensors", *Anal. Chem.* **70** (1998), 199-203.
- e) I.D. Avramov, S. Kurosawa, M. Rapp, P. Krawczak, E.I. Radeva, "Investigations on plasma-polymer-coated SAW and STW resonators for chemical gas-sensing applications", *IEEE Trans. Microwave Theo. Techn.* **49** (2001), 827-837.
- 89 a) M.D. Ward, D.A. Buttry, "In situ interfacial mass detection with piezoelectric transducers", *Science* **249** (1990), 1000-1007.
- b) R. Schumacher, "Die Quarzmikrowaage: Eine neue Meßtechnik zur in-situ-Untersuchung des Phasengrenzbereiches fest/flüssig", *Angew. Chem.* **102** (1990), 347-360.
- c) J.W. Grate, S.J. Martin, R.M. White, "Acoustic wave microsensors", *Anal. Chem.* **65** (1993), 987A-996A.
- d) F. Josse, "Acoustic wave liquid-phase-based microsensors", *Sensors Actuators A* **44** (1994), 199-208.
- e) E. Benes, M. Gröschl, W. Burger, M. Schmid, "Sensors based on piezoelectric resonators", *Sensors Actuators A* **48** (1995), 1-21.
- 90 R. Lucklum, "Möglichkeiten und Grenzen akustischer Mikrosensoren", 3. ITG Fachbericht **148** (1998), VDE-Verlag, Berlin-Offenbach, 545-54.
- 91 a) F.L. Walls, J.R. Vig, "Fundamental limits on the frequency stabilities of crystal oscillators", *IEEE Trans. Ultrason., Ferroel., Freq. Contr.* **42** (1995), 576-589.
- b) N. Ratier, L. Couteleau, R. Brendel, P. Guillemot, "AM and FM noise analysis in quartz crystal oscillators: Symbolic calculus approach", *Proc. 1998 IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 156-163.
- c) D.A. Howe, "The total deviation approach to long-term characterization of frequency stability", *IEEE Trans. Ultrason., Ferroel., Freq. Contr.* **47** (2000), 1102-1110.
- d) D.A. Howe, T.K. Peppler, "Definitions of 'total' estimators of common time-domain variances", *Proc. 2001 IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 127-132.
- 92 a) J.R. Vig, F.L. Walls, "A review of sensor sensitivity and stability"; *Proc. 2000 IEEE/EIA Int. Freq. Contr. Symp.*, 30-33.
- b) P.H. Handel, "Quantum 1/f effect in piezoelectric sensors", *Proc. 2001 IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 430-437.
- 93 V. Candelier, P. Canzian, J. Lamboley, G. Marotel, P. Poulain, "State of the art in ultra stable oscillators for accurate/precise on board and ground applications", *Proc. 2001 IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 767-773.
- 94 Y. Kim, J.R. Vig, "Noise in sensor crystals: Hermetically sealed and unsealed", *Proc. 2001 IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 551-555.
- 95 a) K.K. Kanazawa, J.G. Gordon, "Frequency of a quartz microbalance in contact with liquid", *Anal. Chem.* **57** (1985), 1770-1771.
- b) K.K. Kanazawa, J.G. Gordon, "The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with a liquid", *Anal. Chemica Acta* **175** (1985), 99-105.

- 96 K.H. Behrmdt, "Long term operation of crystal oscillators in thin-film deposition", *J. Vac. Sci. Techn.* **8** (1971), 622.
- 97 a) J.G. Miller, D.I. Bolef, "Sensitivity enhancement by the use of acoustic resonators in CW ultrasonic spectroscopy", *J. Appl. Phys.* **39** (1968), 5815.
b) C.-S. Lu, O. Lewis, "Investigation of film-thickness determination by oscillating quartz resonators with large mass load", *J. Appl. Phys.* **43** (1972), 4385-4390.
c) E. Benes, "Improved quartz crystal microbalance technique", *J. Appl. Phys.* **56** (1984), 608-626.
- 98 J.D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", John Wiley & Sons, New York, 1980.
- 99 E.J. Donth, "Relaxation and Thermodynamics in Polymers: Glass Transition", Akademie-Verlag, Berlin, 1992.
- 100 M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, "The temperature dependence of relaxation mechanism in amorphous polymers and other glass-forming liquids", *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955), 3701-3707.
- 101 N.G. McCrum, B.E. Read, G. Williams, "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids", John Wiley & Sons, New York, 1967.
- 102 S.J. Martin, G.C. Frye, S.D. Senturia, "Dynamics and response of polymer-coated surface acoustic wave devices: Effect of viscoelastic properties and film resonance", *Anal. Chem.* **66** (1994), 2201-2219.
- 103 J.W. Grate, M. Klusty, R.A. McGill, M.H. Abraham, G. Whiteing, J. Andonian-Haftvan, "The predominant role of swelling induced modulus changes of sorbent phase in detecting the response of polymer-coated surface acoustic wave vapor sensors", *Anal. Chem.* **64** (1992), 610-624.
- 104 J.W. Grate, E.T. Zellers, "The fractional free Volume of the sorped vapor in modeling the viscoelastic contribution to polymer-coated surface acoustic wave vapor sensor responses", *Anal. Chem.* **72** (2000), 2861-2668.
- 105 **R. Lucklum**, C. Behling, P. Hauptmann, "Role of Mass Accumulation and Viscoelastic Film Properties for the Response of Acoustic-Wave-Based Chemical Sensors", *Anal. Chem.* **71** (1999), 2488-2496.
- 106 B.A. Auld, "Acoustic Fields and Waves in Solids", Vol. 1+2, Krieger Publ. Comp., 1990.
- 107 a) H.F. Tiersten, "Linear Piezoelectric Plate Vibrations", Plenum Press, New York, 1969.
b) H.F. Tiersten, "A derivation of two-dimensional equations for the vibration of electroded piezoelectric plates using an unrestricted thickness expansion of the electric potential", *Proc. 2001 IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 571-579.
- 108 a) R. Lerch, "Simulation of piezoelectric devices by two- and three-dimensional finite elements", *IEEE Trans. Ultrason., Ferroel., Freq. Contr.* **37** (1990), 233-247.
b) M. Denda, Y.-K. Yong, "2-D time-harmonic BEM for general anisotropy applied to eigenvalue analysis of quartz resonators", *Proc. 2001 IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 671-679.
c) T. Makkonen, A. Holappa, J. Ellä, M.M. Salomaa, "Finite element simulations of thin-film composite BAW-resonators", *IEEE Trans. Ultrason., Ferroel., Freq. Contr.* **48** (2001), 1248-1251.
- 109 S. Schranz, "Modell eines chemischen Resonanzsensors am Beispiel der QCM", Abschlußbericht zum DFG-Forschungsvorhaben, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 1998.
- 110 C.E. Reed, K.K. Kanazawa, J.H. Kaufmann, "Physical description of a viscoelastically loaded AT-cut quartz resonator", *J. Appl. Phys.* **68** (1990), 1993-2001.
- 111 S.J. Martin, V.E. Granstaff, G.C. Frye, "Characterization of a quartz crystal microbalance with simultaneous mass and liquid loading", *Anal. Chem.* **63** (1991), 2272-2281.
- 112 C. Behling, "The non-gravimetric response of thickness shear mode resonators for sensor applications", Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Shaker Verlag, Aachen 1999.
- 113 a) W.P. Mason, "Physical Acoustic and the Properties of Solids", Van Nostrand Co., 1969.
b) J.F. Rosenbaum, "Bulk Acoustic Wave Theory and Devices", Artech, Boston, 1988.
c) M. Redwood, "Transient performance of a piezoelectric transducer", *J. Acoust. Soc. Am.* **33** (1961), 527-536.
- 114 R. Krimholtz, D.A. Leedom, G.L. Matthaei, "New equivalent circuits for elementary piezoelectrictransducers", *Electron. Lett.* **6** (1970), 398-399.
- 115 **R. Lucklum**, C. Behling, R.W. Cernosek, S.J. Martin, "Determination of complex shear modulus with thickness shear mode resonators", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30** (1997), 346-356.
- 116 a) T. Nakamoto, T. Moriizumi, "A theory of a quartz crystal microbalance based upon Mason equivalent circuit", *Jap. J. Appl. Phys.* **29** (1990), 963-969.
b) V.E. Granstaff, S.J. Martin, "Characterization of a thickness-shear mode quartz resonator with multiple nonpiezoelectric layers", *J. Appl. Phys.* **75** (1994), 1319-1329.
c) H.L. Bandey, S.J. Martin, R.W. Cernosek, "Modeling the response of thickness-shear mode resonators under various loading conditions", *Anal. Chem.* **71** (1999), 2205-2214.

- 117 nach J.F. Rosenbaum, "Bulk Acoustic Wave Theory and Devices", Artech, Boston, 1988.
- 118 **R. Lucklum**, P. Hauptmann, "The quartz crystal microbalance: Mass sensitivity, viscoelasticity and
acoustic amplification", *Sensors Actuators B* **70**/1-3 (2000), 30-36.
- 119 C. Behling, *R. Lucklum*, P. Hauptmann, "Possibilities and limitations in quantitative determination of
polymer shear parameters by TSM resonators", *Sensors Actuators A* **61** (1997), 260-66.
- 120 a) R.W. Cernosek, S.J. Martin, A.R. Hillman, H.L. Bandey, "Comparison of lumped-element and
transmission-line models for thickness-shear-mode quartz resonator sensors", *Proc. 1997 IEEE Int.
Freq. Contr. Symp.*, 96-104.
- b) S.J. Martin, H.L. Bandey, R.W. Cernosek, A.R. Hillman, M.J. Brown, "Equivalent-circuit model for
the thickness-shear mode resonator with a viscoelastic film near resonance", *Anal. Chem.* **72** (2000),
141-149.
- c) A. Arnau, Y. Jiménez, T. Sogorb, "An extended Butterworth-Van Dyke model for QCM applications
in viscoelastic fluid media", *IEEE Trans. Ultrason., Ferroel., Freq. Contr.* **48** (2001), 1367-1382.
- 121 R. Borngräber, J. Schroeder, *R. Lucklum*, P. Hauptmann, "Is an Oscillator Based Measurement
Adequate in a Liquid Environment?", *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Freq. Contr.* **49** (2002), 1254-
1259.
- 122 J. Auge, "Quarzmikrobalancesensoren für die Gas- und Flüssigkeitsanalytik", Dissertation, Otto-von-
Guericke-Universität, Magdeburg, 1995.
- 123 C. Behling, *R. Lucklum*, P. Hauptmann, "Response of quartz-crystal resonators to gas and liquid
analyte exposure", *Sensors Actuators A* **68** (1998), 388-398.
- 124 F. Eichelbaum, R. Borngräber, J. Schröder, *R. Lucklum*, P. Hauptmann, "Interface circuits for quartz-
crystal-microbalance sensors" *Rev. Sci. Instr.* **70** (1999), 2537-2545.
- 125 C. Behling, **R. Lucklum**, P. Hauptmann, "The non-gravimetric quartz crystal resonator response and
its application for polymer shear moduli determination", *Meas. Sci. Technol.* **9** (1998), 1886-1893.
- 126 a) M. Rodahl, F. Höök, A. Krozer, B. Kasemo, "Piezoelectric crystal microbalance device", Patent US
6 006 589, 1999.
- b) M. Rodahl, B. Kasemo, "Frequency and dissipation-factor responses to localized liquid deposits on a
QCM electrode", *Sensors Actuators B* **37** (1996), 111-116.
- c) M. Rodahl, F. Höök, C. Fredriksson, C.A. Keller, A. Krozer, P. Brzezinski, M. Voinova, B. Kasemo,
"Simultaneous frequency and dissipation factor QCM measurements of biomolecular adsorption and
cell adhesion", *Faraday Discuss.* **107** (1997), 229-246.
- d) F. Höök, M. Rodahl, P. Brzezinski, B. Kasemo, "Energy dissipation kinetics for protein and antibody-
antigen adsorption under shear oscillation on a quartz crystal microbalance", *Langmuir* **14** (1998),
729-734.
- 127 J. Schröder, R. Borngräber, *R. Lucklum*, P. Hauptmann, "Network analysis based interface electronics
for QCM", *Rev. Sci. Instr.* **72** (2001), 2750-2753.
- 128 *R. Lucklum*, P. Hauptmann, R.W. Cernosek, "Thin film material properties analysis with quartz
crystal resonators", *Proc. 2001 IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 542-550.
- 129 *R. Lucklum*, C. Behling, P. Hauptmann, "Gravimetric and non-gravimetric chemical quartz crystal
resonators", *Sensors Actuators B* **65**/1-3 (2000), p277-283.
- 130 **R. Lucklum**, C. Behling, P. Hauptmann, "Signal amplification with multilayer arrangements on
chemical quartz-crystal-resonator sensors", *IEEE Trans. Ultrason., Ferroel., Freq. Contr.* **47** (2000),
1246-1252.
- 131 **R. Lucklum**, P. Hauptmann, "The Δf - ΔR QCM technique: An approach to an advanced sensor
signal interpretation", *Electrochimica Acta* **45**/22-23 (2000), 3907-3916.
- 132 a) S.J. Martin, G.F. Frye, "Polymer film characterization using quartz resonators", *Proc. IEEE Ultrason.
Symp.* (1991), 393-398.
- b) A. Katz, M.D. Ward, "Probing solvent dynamics in concentrated polymer films with a high frequency
shear mode quartz resonator", *J. Appl. Phys.* **80** (1996), 4152-4163.
- c) D. Johannsmann, "Viscoelastic analysis of organic thin films on quartz resonators", *Macromol. Chem.
Phys.* **200** (1999), 501-516.
- d) D. Johannsmann, "Derivation of the shear compliance of thin films on quartz resonators from
comparison of the frequency shifts on different harmonics: A perturbation analysis", *J. Appl. Phys.* **89**
(2001), 6356-6364.
- 133 C. Behling, **R. Lucklum**, P. Hauptmann, "Fast three-step method for shear moduli calculation from
quartz crystal resonator measurements", *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Freq. Contr.* **46** (1999),
1431-1438.
- 134 *R. Lucklum*, P. Hauptmann, "Thin film shear modulus determination with quartz crystal resonators: A
review", *Proc. 2001 IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 408-418.

- 135 a) E. Benes, M. Schmid, V. Kravchenko, "Vibration modes of mass-loaded planoconvex quartz crystal resonators", *J. Acoust. Soc. Am.* **90** (1991), 700-706.
- b) J.A. Kosinski, A. Ballato, I. Mateescu, I. Mateescu, "Inclusion of non-uniform distribution of motional effects in the transmission-line analogs of the piezoelectric plate resonator: Theory and experiment", *Proc. 1994 IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 229-236.
- 136 *R. Lucklum*, P. Hauptmann, "Determination of polymer shear modulus with quartz crystal resonators", *Faraday Discuss.* **107** (1997), 123-140.
- 137 **R. Lucklum**, C. Behling, P. Hauptmann, R.W. Cernosek, S.J. Martin, "Error analysis of material parameter determination with quartz-crystal resonators" *Sensors Actuators A* **66** (1998), 184-92.
- 138 a) O. Wolff, E. Seydel, D. Johannsmann, "Viscoelastic properties of thin films studied with quartz crystal resonators", *Faraday Discuss.* **107** (1997), 91-104.
- b) A. Domack, O. Prucker, J. Rhe, D. Johannsmann, "Swelling of a polymer brush probed with a quartz crystal resonator", *Phys. Rev. E* **56** (1997), 680-689.
- 139 P.-G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell Univ. Press, Ithaca, 1993.
- 140 a) E.J. Calvo, R. Etchenique, P.N. Bartlett, K. Singhal, C. Santamaria, "Quartz crystal impedance studies at 10 MHz of viscoelastic liquids and films", *Faraday Discuss.* **107** (1997), 141-157.
- b) R.A. Etchenique, E.J. Calvo, "Gravimetric measurement in redox polymer electrodes with the EQCM beyond the Sauerbrey limit", *Electrochem. Comm.* **1** (1999), 167-170.
- c) E.J. Calvo, R. Etchenique, "Viscoelastic changes in Os-containing poly(allylamine) based redox hydrogels for amperometric enzyme electrodes: An EQCM study", *J. Phys. B* **103** (1999), 8944-8950.
- 141 *R. Lucklum*, C. Behling, P. Hauptmann, B. Henning, "Verfahren zur Bestimmung des komplexen Elastizitäts- oder Schermoduls einer dünnen Schicht", Patent DE 197 37 888, 1998.
- 142 *R. Lucklum*, P. Hauptmann, B. Henning, "Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung des komplexen Elastizitäts- oder Schermoduls einer dünnen Schicht mittels Oszillatoren", DE 197 37 880, 1998.
- 143 A. Laschitsch, B. Menges, D. Johannsmann, "Simultaneous determination of optical and acoustic thickness of protein layers using surface plasmon resonance spectroscopy and quartz crystal microweighting", *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000), 2252-2254.
- 144 A.R. Hillman, A. Jackson, S.J. Martin, "The problem of uniqueness of fit for viscoelastic films on thickness-shear mode resonator surfaces", *Anal. Chem.* **73** (2001), 540-549.
- 145 *R. Lucklum*, C. Behling, P. Hauptmann; "Thin film shear modulus determination with quartz crystal resonators", *Sensors and Materials* **11** (1999), 111-130.
- 146 a) B.A. Martin, H.E. Hager, "Velocity profile on quartz crystals oscillating in liquids", *J. Appl. Phys.* **65** (1989), 2630-2635.
- b) T.W. Schneider, S.J. Martin, "Influence of Compressional Wave Generation on Thickness-Shear Mode Resonator Response in a Fluid", *Anal. Chem.* **67** (1995), 3324-3335.
- 147 **R. Lucklum**, S. Schranz, C. Behling, F. Eichelbaum, P. Hauptmann, "Analysis of compressional-wave influence on thickness-shear-mode resonators in liquids", *Sensors Actuators A* **60** (1997), 40-48.
- 148 L. Mc Kenna, M.I. Newton, G. McHale, *R. Lucklum*, J. Schroeder, "Compressional acoustic wave generation in microdroplets of water in contact with quartz crystal resonators", *J. Appl. Phys.* **89** (2001), 676-680.
- 149 a) S.J. Martin, G.C. Frye, K.O. Wessendorf, "Sensing liquid properties with thickness-shear mode resonators", *Sensors Actuators A* **44** (1994), 209-218.
- b) H.-D. Liess, A. Knezevic, M. Rother, J. Muenz, "Acoustic waves at solid/liquid interface", *Faraday Discuss.* **107** (1997), 39-52.
- 150 C. Zhang, S. Schranz, *R. Lucklum*, P. Hauptmann, "Mass effects of quartz resonant sensors with different surface microstructures in liquids", *IEEE Trans. Ultrason., Ferroel., Freq. Contr.* **45** (1998), 1204-1210.
- 151 a) L.V. Prajakovic, B.A. Cavic-Vlasal, V. Ghaemmaghami, K.M.R. Kallury, A.L. Kipling, M. Thompson, "Mediation of acoustic energy transmission from acoustic wave sensors to the liquid phase by interfacial viscosoty", *Anal. Chem.* **63** (1991), 615-621.
- 152 a) W.C. Duncan-Hewitt, M. Thompson, "Four-layer theory for the acoustic shear wave sensor in liquids incorporating interfacial slip and liquid structure", *Anal. Chem.* **64** (1992), 94-105.
- b) B.A. Cavic, F.L. Chu, L.M. Furtado, S. Ghafouri, G.L. Hayward, D.P. Mack, M.E. McGovern, H. Su, M. Thompson, "Acoustic waves and the real-time study of biochemical macromolecules at the liquid/solid interface", *Faraday Discuss.* **107** (1997), 159-176.
- c) G.L. Hayward, M. Thompson, "A transverse shear model of a piezoelectric chemical sensor", *J. Appl. Phys.* **83** (1998), 2194-2201.

- d) S.J. Martin, G.C. Frye, A.J. Ricco, S.D. Senturia, "Effect of surface roughness on the response of thickness-shear mode resonators in liquids", *Anal. Chem.* **65** (1993), 2910-2922.
- e) M. Rodahl, B. Kasemo, "On the measurement of thin liquid overlayers with the quartz-crystal microbalance", *Sensors Actuators A* **54**, (1996), 448-456.
- 153 R. Lucklum, G. McHale, "Treatment of Slip in a Generalized Acoustic Load Concept", *Proc. 2000 IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 40-46.
- 154 G. McHale, **R. Lucklum**, M.I. Newton, J.A. Cowen, P. Hauptmann, "Influence of viscoelasticity and interfacial slip on acoustic wave sensors", *J. Appl. Phys.* **88** (2000), 7304-7312.
- 155 R. Lucklum, S. Sakti, P. Hauptmann, G. McHale, "Analysis of a sol-gel biochemical reaction with a generalized acoustic load concept including slip", 198th Meeting of The Electrochem. Soc., Meeting Abstracts, Vol. 2000-2, 1068.
- 156 A.R. Hillman, S.J. Martin, "Approach to a general model for interfacial slip", 3rd Acoustic Sensor Workshop, 2001, unpublished.
- 157 a) Y. Lee, D. Everhart, F. Josse, "The quartz crystal resonator as a detector of electrical loading: An analysis of sensing mechanism", *Proc. 1996 IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 577-585.
- b) M.G. Schweyer, J.A. Hilton, J.E. Munson, J.C. Andle, J.M. Hammond, R.M. Lec, "A novel monolithic piezoelectric sensor", *Proc. 1997 IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 32-40.
- b) C. Zhang, J. Vetelino, "A bulk acoustic wave resonator for sensing liquid electrical property changes", *Proc. 2001 IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 535-541.
- 158 A.L. Smith, H.M. Shirazi, "Quartz microbalance microcalorimetry. A new method for studying polymer-solvent thermodynamics", *J. Therm. Analysis Calorim.* **59** (2000), 171-186.
- 159 J. Handley, "Quartz Crystal Microbalances", *Anal. Chem.* **73** (2001), 225A-229A.
- 160 Piezo Technology, Inc. Orlando, FL (USA).
- 161 S.A. Casalnuovo, G.C. Frye-Mason, R.J. Kottenstette, E.J. Heller, C.M. Matzke, P.R. Lewis, R.P. Manginell, S.L. Hietala, W.K. Schubert, V.M. Hietala, D.Y. Sasaki, J.L. Reno, "Gas Phase Chemical Detection with an Integrated Chemical Analysis System", *Proc. 1999 Joint Meeting of the Eur. Freq. and Time Forum and IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 991-996.
- 162 R.M. Lec, J. Sorial, "The study of colloidal systems with TSM piezoelectric Sensors", *Proc. 2001 IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 838-845.