

UPORABA PIEZOELEKTRIČNE KREMENOVE MIKROTEHTNICE

Matjaž Finšgar, Ingrid Milošev

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Tehnika kremenove mikrotehtnice je osnovana na nasprotnem piezoelektričnem efektu. Piezoelektrični material začne vibrirati pod vplivom radiofrekvenčnega električnega polja. Resonančna frekvenca piezoelektrika je določena z maso vibrirajočega telesa. Prvi, ki je predstavil uporabo kremenovega kristala za mikrotehtanje, je bil nemški znanstvenik Sauerbrey. Pokazal je, da se pri majhnih nanosih plasti na kremenov kristal spremeni resonančna frekvenca, sprememba pa je linearno odvisna od mase.

Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalance

ABSTRACT

Quartz crystal technique is based on converse piezoelectric effect. Piezoelectric material starts to vibrate with the application of the rf electric field. The resonant frequency of piezoelectric is determined by the total mass of the vibrating body. The first one who demonstrated usage of the quartz crystal for micro weighting purposes was German scientist Sauerbrey. He showed that the addition of low mass films on quartz crystal shifts resonant frequency. Frequency shift versus mass is linear depended.

1 UVOD

Za tehniko kremenove mikrotehtnice se v literaturi najpogosteje uporablja izraz QCM (*angl.* Quartz Crystal Microbalance) in v povezavi z elektrokemijskimi meritvami EQCM (*angl.* Electrochemical Quartz Crystal Microbalance). Z metodo EQCM lahko simultano merimo elektrokemijske parametre in spremembo mase na elektrodi. Mikrotehtnica je sestavljena iz kremenovega kristala, ki ga obdajata dve elektrodi v obliki sendviča, pri čemer je ena elektroda izpostavljena merjenemu mediju, druga pa je v notranjosti nosilca kristala. Najpogosteje sta elektrodi iz platine ali zlata. Ti dve kovini sta eni izmed redkih, pri katerih lahko pripravimo in vzdržujemo čisto površino.⁽¹⁾ Naloga elektrod je, da inducirata izmenično električno polje, ki povzroči mehansko oscilacijo kremenovega kristala (piezoelektrični efekt). Že majhna sprememba mase na elektrodi, ki je izpostavljena mediju, povzroči motnjo v resonančni frekvenci. Sprememba frekvence Δf je za majhne mase povezana s spremembo mase Δm po Sauerbreyevi enačbi:

$$\Delta f = - \frac{2\Delta m n f_0^2}{S \sqrt{\mu \rho}} \quad (1)$$

kjer je n večkratnik osnovne frekvence in predstavlja nadton (*angl.* overtone number), f_0 je osnovna resonančna frekvenca kremenovega kristala (pred spremembo mase na elektrodi), S je ploščina elektrode v

kvadratnih centimetrih, μ je razteznostni koeficient kremenovega kristala ($2,95 \cdot 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$) in ρ je gostota kremenovega kristala ($2,65 \text{ g cm}^{-3}$). Iz enačbe (1) je razvidno, da se pri povečanju mase na površini elektrode zmanjša resonančna frekvenca. Tako je mogoče zaznati tudi spremembo mase 1 ng cm^{-2} (takrat ne govorimo več o kremenovi mikrotehtnici, ampak o kremenovi nanotehtnici – QCN (*angl.* Quartz Crystal Nanobalance)).

Tehnika EQCM je zelo uporabna pri študiju adsorpcijskih procesov, kar pa je zanimivo pri študiju inhibicije korozije zaradi visoke občutljivosti za spremembo mase. Tako lahko dobimo takojšnjo informacijo o masi inhibitorja, ki se je adsorbiral ali kako drugače vezal na elektrodo. Hkrati z opazovanjem spremembe mase na elektrodi lahko opazujemo elektrokemijske procese pri eksperimentih s kontroliranim potencialom in kontroliranim tokom.⁽²⁾

2 TEORIJA KREMENOVE MIKROTEHTNICE

Resonančno frekvenco mehanskega vibrirajočega sistema določa poleg nekaterih fizikalnih parametrov celotna masa vibrirajočega telesa. Pri dodajanju ali odvzemanju določene snovi na vibrirajočo telo se tako spreminja njegova resonančna frekvenca. Ob izpolnjevanju določenih pogojev lahko ta fenomen izkoristimo za določevanje mase. Vibrirajoči sistem moramo na neki način vzbuditi, po navadi to dosežemo na električen način. Frekvenca merilnega sistema mora biti povezana z vibrirajočim sistemom brez motenj in precizno določena v določeni časovni periodi. Sprememba frekvence zaradi spremembe mase vibrirajočega sistema mora biti večja, kot je sprememba frekvence zaradi nestabilnosti sistema, torej mora biti sprememba resonančne frekvence zaradi zunanjih vplivov (fluktuacije temperature, tlaka, zunanje mehanske napetosti, prisotnosti električnega in magnetnega polja) majhna v primerjavi s spremembo frekvence zaradi nanosa mase na vibrirajočem telesu. Da bi lahko ta sistem povezali v neko analitsko tehniko, mora biti odvisnost spremembe frekvence od spremembe mase znana.

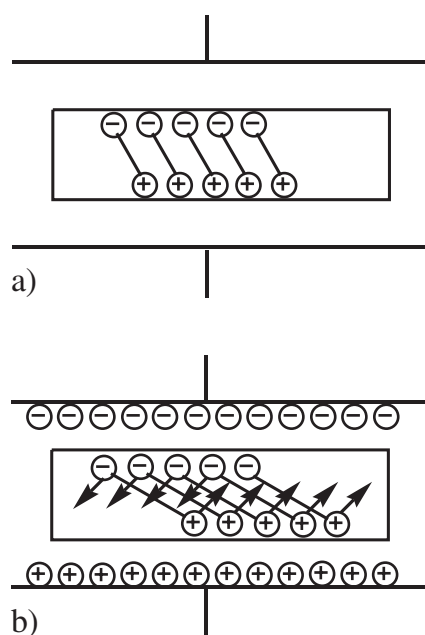
Večino teh zahtev izpolnjujejo piezoelektrične kremenove ploščice s specifično kristalografsko orientacijo. Ti resonatorji so po navadi majhni, kemijsko stabilni in nimajo izrazite temperaturne odvisnosti v določenem temperaturnem intervalu. Če povežemo elektrode direktno s površino kremenove ploščice z ustreznim vezjem, dobimo oscilator, katerega reso-

nančno frekvenco lahko merimo elektronsko. Tako lahko kremenove resonatorje uporabimo za detektiranje ekstremno majhnih sprememb mase pri različnih vrstah uporabe.

Čeprav je možno narediti primerne resonatorje tudi iz drugih piezoelektričnih materialov, se le-ti danes ne uporabljajo pogosto zaradi ogromnega števila informacij, ki jih je možno pridobiti z uporabo kremenovega kristala, prav tako pa dosegljivost in nizka cena kremenovih ploščic ne spodbuja razvoja drugih materialov. Na drugi strani pa je videti, da je potencial uporabe kremenovih resonatorjev s točno določeno konfiguracijo ali kristalografsko orientacijo dosegel svoj vrhunec in se bo v prihodnosti z željo po še bolj-ših lastnostih tega sistema treba ozirati tudi po drugih materialih.

3 PIEZOELEKTRIČNI EFEKT

Leta 1880 sta Jacques in Pierre Curie odkrila, da mehanska sila na površini določenih kristalov (kremen, $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, turmalin) povzroči električno polje v kristalu. Jakost tega polja je sorazmerna deformaciji kristala. Ta lastnost kristalov se imenuje piezoelektrični efekt, izhaja pa iz grške besede piezein, kar pomeni pritisniti. Le materiali, ki nimajo centra simetrije, imajo to lastnost. V acentričnem kristalu imamo dipole zaradi določene orientacije atomov v kristalni rešetki. Napetost se generira v kremenovem kristalu zaradi premikov dipolov, ki so posledica uporabljene sile na kristal. Jakost in smer polja sta odvisni od orientacije dipolov in kristalne



Slika 1: Shematska predstavitev nasprotnega piezoelektričnega efekta za lateralno gibanje: a) kristal med elektrodama, brez priključene napetosti in b) deformacija kristala zaradi inducirane napetosti.

površine. Za tehniko QCM pa se uporablja tako imenovani nasprotni piezoelektrični efekt, kjer se kristal deformira zaradi vpliva električnega polja (slika 1).

4 PIEZOELEKTRIČNI KREMENOVİ RESONATORJI

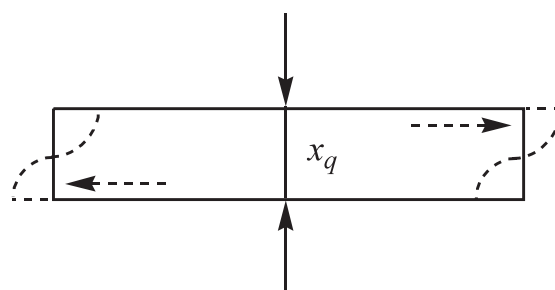
4.1 Načini vibracije

Piezoelektrični kremenov resonator je precizno izrezana ploščica iz naravnega ali sintetično pridobljenega kremenovega kristala. Elektrode, ki so pritrjene na kremenov kristal, so povezane z virom izmenične napetosti. Zunanje električno polje inducira v piezoelektričnem materialu mehansko napetost in kristal začne vibrirati. Kot vse mehanske strukture ima lahko kremen več načinov vibracije. Ploščica v obliki pravokotnika ima na primer tri različne načine: longitudinalno (raztežno), lateralno (strižno) in torzijsko. Sistem lahko vibrira tudi pri nadtonih osnovne frekvence. Za aplikativno rabo želimo največkrat en način brez drugih načinov vibracije. To lahko dosežemo z izrezom kremenove ploščice iz kremenovega kristala s specifično kristalografsko orientacijo in primerno obliko. Prav tako lahko na način vibracije kremenove ploščice vpliva nosilec za kristal in oscilacijsko vezje.

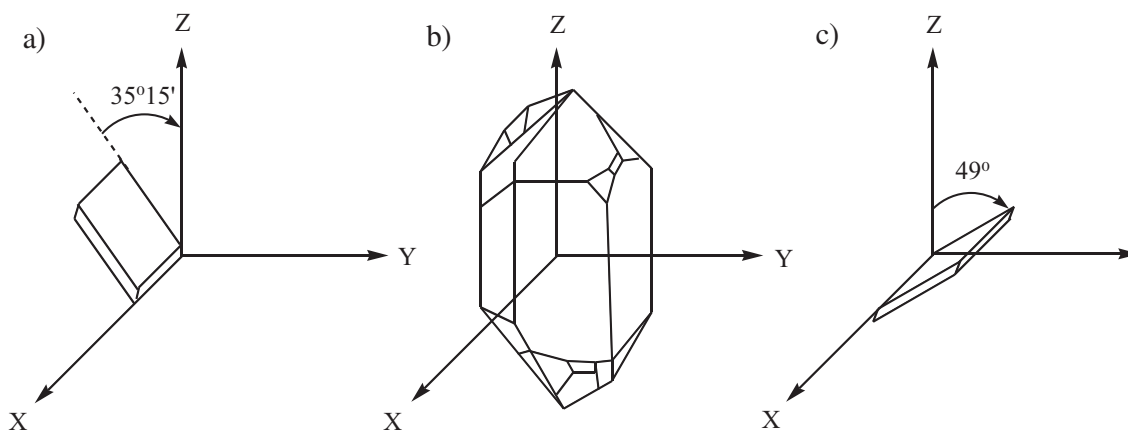
4.2 Kristalografska orientacija

Način vibracije, ki je najbolj občutljiv za dodajanje ali odvzemanje mase na kremenov resonator, je oblika lateralnega načina (*angl.* thickness-shear mode, TS). S slike 2 je razvidno, da sta obe glavni ravnini antinodalni. S to konfiguracijo je mogoče zavreti vse druge neželene načine vibracije.

Za doseglo vibracije kremenove ploščice v tem načinu mora biti ploščica iz kremen izrezana s točno določeno konfiguracijo glede na kristalne osi. Na sliki 3 sta prikazana izreza ploščice iz kristala, ki ima točno določene ravnine glede na rotacijo okrog Y-osi. Enorotacijski izrez pri kotu $35^\circ 15'$ označimo kot AT-rez (*angl.* AT-cut), izrez pri kotu 49° pa kot BT-rez (*angl.* BT-cut).



Slika 2: Osnovna vibracija v lateralnem (*angl.* thickness-shear, TS) načinu



Slika 3: Shematski prikaz a) AT-reza, b) določitve osi kremenovega kristala in c) BT-reza

Majhna sprememba orientacije kremenove ploščice glede na kristalografske osi ne spremeni načina vibracije, spremeni se le vpliv temperature in napetosti na resonančno frekvenco. Uporaba ploščice z AT-rezom pri eksperimentih s kremenovo mikro-tehniko je zelo pogosta, ker se osnovna frekvenca s temperaturo zelo malo spreminja (v območju okrog sobne temperature je frekvenca praktično neodvisna od temperature).

4.3 Nadomestno vezje

Kremenov kristal je za svojo uporabo, kot detektor za spremljanje majhne spremembe mase povezan z osciloskopom, ki vzbuja kristal z resonančno frekvenco. To si lahko poenostavljeno predstavljamo, da kristal vzbudimo s frekvenco, ki je malenkost večja od resonančne, nato pa kristal preide v resonanco. Hkrati ko kristal preide v resonanco, osciloskop pomeni frekvenco.

Ob predpostavki osnovne vibracije (brez vseh drugih neželenih načinov vibracije) lahko piezoelektrični kremenov resonator, ki je v bližini resonance, predstavimo s preprostim nadomestnim električnim vezjem, kot je prikazano na sliki 4. Gibalna kapacitance C pomeni mehansko elastičnost vibrirajočega telesa. Gibalna induktanca L je merilo za vibrirajočo maso. Nadomestna upornost R pomeni izgubo celotne mehanske energije zaradi notranjega trenja, zunanjega medija in nosilca kristala. Vzoredna kapacitance C_0 (*angl.* shunt capacitance) pomeni motečo kapacitance (zaradi vzbujevalnih elektrod) in porazdeljeno kapacitance (posledica nosilca kristala).

Da bi sistem prešel v resonanco, mora biti celotna impedanca kremenovega resonatorja samo posledica upora. Pri tem se pojavita dve frekvenci:

$$f_s = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{LC}} \quad (2)$$

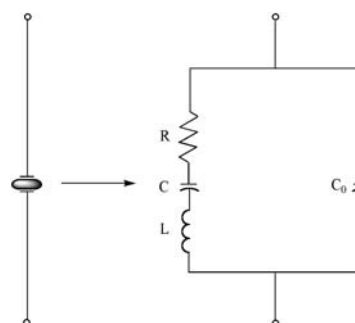
$$f_p = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{LC} + \frac{1}{LC_0} + \frac{R^2}{L^2}} \quad (3)$$

Frekvenco f_s imenujemo zaporedna (*angl.* series) in frekvenco f_p vzoredna (*angl.* parallel). Za tipični kremenov resonator velja, da je $1/LC_0 > (R/L)^2$ in $C/C_0 \ll 1$. Enačbo (3) po navadi zapišemo bolj splošno:

$$f_p = \frac{1}{2\sqrt{LC}} \left(1 + \frac{C}{C_0}\right) = f_s \left(1 + \frac{C}{C_0}\right) \quad (4)$$

Kremenov resonator za mikrotehtanje deluje v zaporednem frekvenčnem načinu (vpliv paralelne frekvence je zanemarljiv). Iz enačbe (2) je razvidno, da f_s ni odvisen od C_0 , to je elektrod in nosilca.

Masno občutljivost kremenovega kristala lahko predstavimo kot motnjo gibalne induktance L . Povečanje ali zmanjšanje mase resonatorja vodi do spremembe L . Glede na enačbo (2) bo sprememba mase vodila do spremembe frekvence. Ta modelna interpretacija pomeni delovanje kremenovega resonatorja, vendar ni uporabna v kvantitativne namene, ker sta parametra L in C v nadomestnem vezju težko natančno določljiva. Tako lahko nadomestno vezje uporabljamo le za načrtovanje in razumevanje delovanja kremenovega resonatorja. Za kvantitativno analizo spremljanja spremembe frekvence v odvisnosti od mase je potrebna fizikalna razlaga piezoelektričnih resonatorjev.



Slika 4: Nadomestno vezje kremenovega resonatorja

5 FIZIKALNA RAZLAGA PIEZOELEKTRIČNE KREMENOVE MIKROTEHTNICE

5.1 Nanos plasti majhne mase

Možnost uporabe piezoelektričnega kremenovega resonatorja za določevanje mase je prvi prikazal Sauerbrey (3). Princip delovanja je mogoče razložiti z idealnim fizikalnim sistemom (slika 5).

Za neomejen kremenov kristal, ki vibrira v TS-načinu, velja naslednja enačba:

$$\lambda_q = 2x_q \quad (5)$$

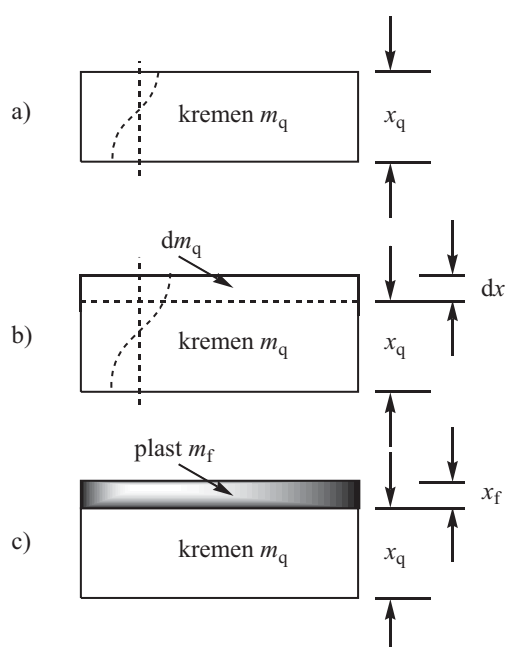
pri čemer je x_q debelina kremenove ploščice, λ_q pa je valovna dolžina elastičnega vala. Iz enačbe za hitrost elastičnega vala v_q ($v_q = f_q \cdot \lambda_q$) dobimo:

$$f_q = \frac{v_q}{2x_q} \quad (6)$$

Če to enačbo odvajamo po debelini kremenove ploščice, dobimo:

$$\begin{aligned} \frac{df_q}{dx_q} &= -\frac{v_q}{2x_q^2} \\ \frac{df_q}{f_q} &= -\frac{dx_q}{x_q} \end{aligned} \quad (7)$$

Torej pride pri infinitezimalni spremembi debeline do infinitezimalne spremembe resonančne frekvence.



Slika 5: Poenostavljen model delovanja kremenove mikro-tehnice: a) v resonanci je valovna dolžina enaka dvakratni debelini kremenove ploščice, b) povečanje debeline kremenove ploščice vodi do zmanjšanja resonančne frekvence (poveča se valovna dolžina elastičnega vala) in c) masa nanese plasti neke snovi se predpostavi kot ekvivalentna masa kremenovega kristala.

Vse lahko pretvorimo tudi v spremembo mase kremenove mase m_q . Dobimo:

$$\frac{df_q}{f_q} = -\frac{dm_q}{m_q}$$

Sauerbrey je prvi predpostavil, da lahko spremembo mase kremenove tretiramo kot spremembo zaradi dodatka neke druge snovi (slika 5c):

$$\frac{df_q}{f_q} = -\frac{dm}{m_q} \quad (8)$$

kjer je dm infinitezimalna sprememba mase neke snovi, ki je enakomerno porazdeljena na kremenovem kristalu. Sauerbreyeva enačba je torej veljavna samo v primeru dodatka poljubne, vendar majhne mase določene snovi. Če diferencialne pišemo kot majhne razlike, lahko enačbo (8) zapišemo kot:

$$\frac{f_c - f_q}{f_q} = -\frac{m_f}{m_q} \quad (9)$$

Simbol f_c pomeni resonančno frekvenco kremenovega kristala z določeno nanese plastjo. Pri tem je treba omeniti, da ima ta formula omejitve, saj matematično ni natančna, elastične lastnosti nanesenega materiala so različne od kremenove, debelina tehničnega kremenovega je končna, po navadi pa je tudi površina, na katero se nanaša določen material, manjša od površine celotnega kristala.

Če definiramo spremembo frekvence Δf kot razliko frekvenc po nanosu in pred njim določene snovi na kremenov kristal ($f_c - f_q$) in pišemo namesto $m_q = (v_q \rho_q S)/(2f_q)$, dobimo tako imenovano Sauerbreyevo enačbo:

$$\Delta f = -\frac{2f_q^2 m_f}{S \rho_q v_q} \quad (10)$$

Ta enačba velja za vibracijo pri prvem nadtonu, kristal pa lahko vibrira tudi pri višjih nadtonih. Da bi dobili splošno enačbo, je treba enačbo (10) pomnožiti z n ($n = 1, 2, 3 \dots$, n pomeni zaporedno številko nadtona). Za hitrost elastičnega vala, ki se širi po kremenov, pa lahko zapišemo $v_q = \mu_q / \rho_q$. Če upoštevamo vse te faktorje, dobimo splošno Sauerbreyevo enačbo (1), ki velja za vibrirajoči kristal v TS-načinu.

Enačbo (1) lahko zapišemo v poenostavljeni obliki:

$$\Delta f = -K \cdot m_f \quad (11)$$

pri čemer je K masna občutljivost kremenove mikro-tehnice. Za AT-rez kremenovega kristala je $\rho_q = 2,650 \text{ g/cm}^3$, $v_q = 3340 \text{ m/s}$. Masna občutljivost sistema, ki vibrira pri prvem nadtonu in $S = 1 \text{ cm}^2$, je $56,5 \text{ MHz g}^{-1}$ (tak sistem torej zazna pri spremembi frekvence 1 Hz spremembo mase $17,7 \text{ ng}$, frekvenco pa je možno meriti brez večjih težav na $0,1 \text{ Hz}$ natančno).

Ustreznost enačbe (1) je Sauerbrey prikazal s kristalom (AT-rez), ki vibrira pri 14 MHz. Pri nanoseni masi $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ je bila relativna napaka glede na teoretično vrednost manj kot 2 %.

Čeprav se eksperimentalni podatki dobro ujemajo z Sauerbreyjevo enačbo, pa je bilo treba razložiti, zakaj je možno spremembo mase kremenca nadomestiti s spremembo mase nekega drugega materiala. Tega se je lotil Stockbridge,⁽⁴⁾ ki je uporabil teorijo motenj (Rayleighovo analizo). Predpostavil je, da dodana masa ne vpliva na količino energije, ki jo prejme vibrirajoči sistem. To z drugimi besedami pomeni, da se akustični val ne širi v plast, ki je naložena na kremenovo ploščico. Frekvenca za enodimenzionalen vibrirajoči sistem, s katero sistem vibrira in je nastala zaradi motnje (dodatek plasti na kremenovo ploščico), je po Reyleighevi analizi:

$$f_c^2 = f_q^2 \left[1 - 2 \frac{m_f}{m_q} + 3 \left(\frac{m_f}{m_q} \right)^2 - \dots \right] \quad (12)$$

Vzamemo samo prve tri člene na desni strani enačbe in dobimo:

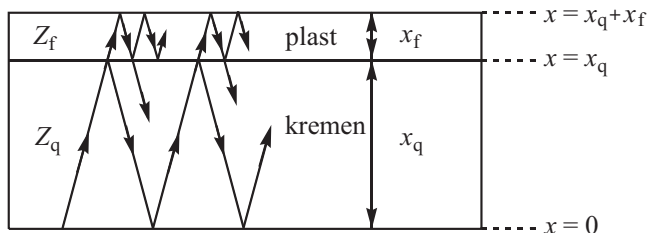
$$\frac{f_q - f_c}{f_q} - \frac{(f_q - f_c)^2}{2f_q^2} = \frac{m_f}{m_q} - \frac{3}{2} \left(\frac{m_f}{m_q} \right)^2 \quad (13)$$

Zanemarimo člene drugega reda ($m_f \ll m_q$ in $f_q - f_c \ll f_q$) in dobimo znano Sauerbreyjevo enačbo (9):

$$\frac{f_c - f_q}{f_q} = - \frac{m_f}{m_q} \quad (14)$$

Razlaga Stockbridgeja je veljavna le za zelo tanke nanose, pri debelejših plasteh pa ne pride v poštev, saj bi morali upoštevati člene višjih redov.

Miller in Bolef⁽⁵⁾ sta izbrala drugačen način in obravnavala kremenov kristal z naloženo plastjo kot sestavljen resonator, tako da se akustični val širi v to plast, kar pa je protislovno po Stockbridgevi teoriji. Predvidevala sta, da bi morali pri nanosu nekega materiala upoštevati tudi njihovo gostoto namesto gostote kremenca (enačba (10)).



Slika 6: Shematski prikaz interferenc akustičnih valov za akustični sestavljeni resonator iz kremenovega kristala debeline x_q in nanosene plasti debeline x_f . Smer širjenja valov je pravzaprav pravokotna glede na obe horizontalni ravnini.

Resonančna frekvenca kremenca (brez kakršnekoli naložene plasti) je odvisna od njegovih elastičnih lastnosti, pri tem pa je presenetljivo, da bi prišlo do spremembe frekvence zaradi nanosa nekega materiala, katerega elastične lastnosti ne bi imele vpliva. Stockbridgeva teorija je sicer matematično natančna, vendar premalo fizikalno potrjena. Miller in Bolef sta se najprej ukvarjala (še preden sta se lotila razlage spremembe frekvenc kremenovnega kristala) z akustično analizo sestavljenega resonatorja⁽⁶⁾, ki je prikazan na sliki 6. Sistem sta zasnovala podobno kot njuna predhodnika, Sauerbrey in Stockbridge (zanemarila sta vpliv elektrod, ki generirajo radiofrekvenčno napetost).

Predpostavila sta piezoelektrično generiran kontinuiran akustični val frekvence f_c , ki se širi kot dušen val od spodaj ($x = 0$) v smeri proti nanoseni plasti. Pri stičišču $x = x_q$ se val delno odbije, del pa se prenese naprej po nanoseni plasti. Koeficient hitrosti odbitega in prenesenega vala sta definirala kot $r_{q \rightarrow f} = (Z_q - Z_f)/(Z_q + Z_f)$ in $t_{q \rightarrow f} = 2Z_q/(Z_q + Z_f)$, kjer sta $Z_q = v_q \cdot \rho_q$ in $Z_f = v_f \cdot \rho_f$ karakteristični akustični impedanci za kremen in nanoseno plast. Prav tako sta še definirala, da je $r_{q \rightarrow f} = -r_{f \rightarrow q}$, ter predvidevala totalni odboj vala pri $x = 0$ in $x = x_q + x_f$. S predpostavko, da so akustične izgube zanemarljive, sta Miller in Bolef za niz resonančnih frekvenc f_c predpostavila enačbo (15):

$$\begin{aligned} & 2r \left[\cos\left(\frac{2\pi f_c}{f_f}\right) - \cos\left(\frac{2\pi f_c}{f_q}\right) \right] + \\ & + (1 + r^2) \left[1 - \cos\left(\frac{2\pi f_c}{f_q}\right) \cdot \cos\left(\frac{2\pi f_c}{f_f}\right) \right] + \\ & + (1 - r^2) \sin\left(\frac{2\pi f_c}{f_q}\right) \sin\left(\frac{2\pi f_c}{f_f}\right) = 0 \end{aligned} \quad (15)$$

kjer je $f_q = \frac{v_q}{2x_q}$, $f_f = \frac{v_f}{2x_f}$ in r koeficient hitrosti

odboja. Pred nanosom plasti ($x_f = 0$) dobimo za $f_f = \infty$. Tako so kosinusni členi, ki vsebujejo f_f , enaki 1, sinusni členi pa 0 in iz enačbe (15) odpadejo. Iz tega dobimo prejšnjo poenostavljeno enačbo:

$$(1 + r)^2 \left[1 - \cos\left(\frac{2\pi f_c}{f_q}\right) \right] = 0$$

Ker r ne more biti -1 , pomeni da mora biti drugi člen enak 0, to pa je ravno takrat, ko je $f_c = n f_q$ ($n = 1, 2, 3 \dots$). Ugotovljamo, da je takrat f_c enaka frekvenci izoliranega kremenovega kristala. To potrjuje veljavnost enačbe (15).

Pri $r = 1$ ($Z_f = 0$) ima enačba (15) rešitev $f_c = f_q$ za poljubno vrednost x_f , to pomeni, da ne pride do

širjenja akustičnega vala v nanosno plast in se frekvenca resonatorja ne bo spremenila.

Predpostavimo, da resonator na začetku vibrira pri frekvenci f_q in da je $\Delta f = f_c - f_q$ zaradi nanosene plasti, ter definirajmo parameter $\delta = (q_r x_r)/(q_q x_q)$ (zaradi praktičnih razlogov vzamemo, da je $\delta \ll 1$). Potem lahko δ zapišemo kot:

$$\delta = \frac{(1-r) f_q}{(1+r) f_f} \quad (16)$$

Če vstavimo za $r = (Z_q - Z_f)/(Z_q + Z_f)$ in celotno enačbo pomnožimo z $(Z_q + Z_f)$, dobimo (upoštevamo še, da je $m_f = \rho_f x_f S$, pri čemer je S ploščina površine, na katero se nanaša plast):

$$\delta = \frac{(Z_q + Z_f) - (Z_q - Z_f) f_q}{(Z_q + Z_f) + (Z_q - Z_f) f_f} = \frac{2Z_f f_q}{2Z_q f_f} = \frac{2v_f \rho_f}{2v_q \rho_q} \frac{2x_f f_q}{v_f} \quad (17)$$

$$\delta = \frac{2f_q}{\rho_q v_q S} m_f$$

Enačba (15) je izražena v implicitni obliki in pomeni niz premaknjenih frekvenc sestavljenega resonatorja. Enačbo želimo rešiti in jo v ta namen najprej poenostavimo. Pomagamo si z razvojem sinusa in kosinusa v Taylorjevo vrsto:

$$\sin x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \dots$$

$$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \dots$$

Člene od tretje potence naprej zanemarimo; za majhne x bo torej veljalo $\sin x \approx x$, $\cos x \approx 1 - x^2/2$. Vemo, da je $f_c/f_f \ll 1$, zato:

$$\sin\left(\frac{2\pi f_c}{f_f}\right) \approx \frac{2\pi f_c}{f_f} \quad (18)$$

$$\cos\left(\frac{2\pi f_c}{f_f}\right) \approx 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi f_c}{f_f}\right)^2 \quad (19)$$

Po drugi strani razmerje f_c/f_q ni majhno, je pa majhno razmerje $(f_c - f_q)/f_q$, ki ga lahko vstavimo v sinus in kosinus namesto razmerja f_c/f_q , saj sta kotni funkciji periodični z 2π :

$$\sin\left(2\pi \frac{f_c}{f_q}\right) = \sin\left(2\pi \frac{f_c}{f_q} - 2\pi\right) =$$

$$= \sin\left(2\pi \frac{f_c - f_q}{f_q}\right) \approx 2\pi \frac{f_c - f_q}{f_q} \quad (20)$$

$$\cos\left(\frac{2\pi f_c}{f_q}\right) = \cos\left(2\pi \frac{f_c}{f_q} - 2\pi\right) =$$

$$= \cos\left(2\pi \frac{f_c - f_q}{f_q}\right) \approx 1 - \frac{1}{2} \left(2\pi \frac{f_c - f_q}{f_q}\right)^2 \quad (21)$$

Če vstavimo enačbo (16) v enačbo (15) in hkrati upoštevamo približke (18)–(21), pridemo do:

$$(f_c - f_q)^2 + 2\delta f_c (f_c - f_q) + \delta^2 f_c^2 = 0 \quad (22)$$

Rešitev te enačbe pa je:

$$f_c = \frac{f_q}{1 + \delta} \quad (23)$$

Prej smo predpostavili, da je δ majhen, zato lahko pišemo (za majhne y velja, da je $1/(1+y) = 1 - y + y^2 - y^3 + \dots$)

$$\frac{1}{1 + \delta} \approx 1 - \delta$$

Za frekvenco f_c torej dobimo:

$$f_c = f_q (1 - \delta) \quad (24)$$

Če sedaj vse skupaj združimo v želeno spremembo frekvence Δf , pridemo tudi na matematičen način do Sauerbreyeve enačbe, ki seveda velja za prvi nadton:

$$\Delta f = f_c - f_q = f_q (1 - \delta) - f_q = f_q - f_q \delta - f_q =$$

$$= -\frac{2f_q^2 m_f}{\rho_q v_q S} \quad (25)$$

Z določenimi poenostavitvami torej Miller-Bolefova teorija potrjuje Sauerbreyevo enačbo. Ta velja za enodimenzionalni model, komplicirani matematično-fizikalni efekti, kot so vstavitve kristala v nosilec kristala, temperatura, hidrostatski in atmosferski tlak ter upoštevanje vibracij v treh dimenzijah, so vključeni v členih višjega reda enačbe (15). Ti efekti pri nanosih plasti majhne mase nimajo pomembnega vpliva na veljavnost Sauerbreyeve enačbe.

5.2 Nanos plasti večje mase

Za nanose plasti manjše mase ($m_f \ll m_q$) se torej da na več teoretičnih načinov prikazati frekvenčno-masno odvisnost. Uporaba teh enačb za nanos plasti večjih mas nas lahko privede do pomembnih napak, ki jih ni možno kvantitativno določiti. Iz enačbe (11) je razvidno, da je občutljivost K proporcionalna kvadratu resonančne frekvence kremena f_q pred nanosom plasti. Če je K konstanten, je sprememba frekvence linearno odvisna od spremembe mase. Vemo, da resonančna frekvenca pada z maso plasti, zato bi pri uporabi enačbe (11) tudi občutljivost K s spremembo mase padala. Behrndt in Love^(7,8) sta za nanos večjih mas namesto enačbe $\Delta f = -K \cdot m_f$, kjer je $K = 2f_q^2/(\rho_q v_q S)$, uporabila korigirano enačbo, pri čemer sta frekvenco f_q nadomestila z f_c ($f_c = f_q - \Delta f$):

$$\Delta f = -K' m_f$$

$$K' = \frac{2f_c^2}{\rho_q v_q S} \quad (26)$$

To enačbo sta Behrndt in Love zapisala z diferenciali:

$$dm_f = -\frac{\rho_q v_q S}{2f_c^2} df_c \quad (27)$$

in integrirala:

$$\int_0^{m_f} dm_f = -\frac{\rho_q v_q S}{2} \int_{f_q}^{f_c} \frac{1}{f_c^2} df_c \quad (28)$$

Dobimo:

$$m_f = \frac{\rho_q v_q S}{2} \left(\frac{1}{f_c} - \frac{1}{f_q} \right) \quad (29)$$

ali $dm_f = C' d\tau$

Če to izrazimo z gostoto in debelino plasti, dobi enačba (29) obliko:

$$\rho_f x_f = \frac{\rho_q v_q S}{2} \left(\frac{1}{f_c} - \frac{1}{f_q} \right) \quad (30)$$

Člena $1/f_c$ in $1/f_q$ pomenita periodi oscilacije τ_c in τ_q kremenovega resonatorja z nanoseno plastjo in brez nje. Enačbi (29) in (30) sedaj podajata linearno odvisnost mase in debeline nanosene plasti od periode oscilacije. Konstanta C' je sedaj neodvisna od debeline nanosa plasti (ne zajema člena za frekvenco). Tako je torej bolj primerno uporabljati instrumentacijo, ki meri periodo oscilacije namesto spremembo frekvence. Eksperimentalno je bilo dokazano,⁽⁷⁾ da je enačba (30) bolj točna kot enačba (10) tudi pri spremembi frekvence f_q do 10 %. Kljub eksperimentalno bolj trdno podprti enačbi (30) pa je s teoretičnega stališča še vedno dvomljiva, saj še vedno vsebuje zamenjavo mase kremenca z maso nanosene plasti, tako da se Behrndt-Lovovo enačbo lahko obravnava le kot empirično. Prav tako je ta enačba dvomljiva z matematičnega stališča, saj se pri izpeljavi enačbe (27) do diferencialne oblike enkrat upošteva df kot infinitezimalno spremembo frekvence, drugič pa ta člen pomeni dejansko spremembo frekvence.

Lu in Lewis⁽¹⁰⁾ sta za svojo razlago nanosa plasti večjih mas uporabila Miller-Bolefovo enačbo (15), ki sta jo preoblikovala v preprostejšo obliko:

$$\tan\left(\frac{\pi f_c}{f_q}\right) = \frac{\rho_f v_f}{\rho_q v_q} \tan\left(\frac{\pi f_c}{f_f}\right) \quad (31)$$

Izpeljava te enačbe je naslednja:

Da bi malo olajšali pisanje v enačbi (15), vstavimo $\frac{\pi f_c}{f_f} = F$ in $\frac{\pi f_c}{f_q} = Q$ ter dobimo:

$$2r[\cos^2 F - \sin^2 F - \cos^2 Q + \sin^2 Q] + (1+r^2)[1 - (\cos^2 Q - \sin^2 Q)(\cos^2 F - \sin^2 F)] + (1+r^2) \cdot 4 \sin Q \cos Q \sin F \cos F = 0$$

Formula za dvojne kote pravi, da je $\cos(2\alpha) = \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha = 2 \sin^2 \alpha - 1$, zato lahko za prvi in drugi člen zapišemo:

$$2r(2 \cos^2 F - 1 - 2 \cos^2 Q + 1) = 4r \cos^2 F - 4r \cos^2 Q$$

$$1 - (\cos^2 Q - \sin^2 Q)(\cos^2 F - \sin^2 F) =$$

$$1 - (2 \cos^2 Q - 1)(2 \cos^2 F - 1) =$$

$$1 - 4 \cos^2 Q \cos^2 F + 2 \cos^2 Q + 2 \cos^2 F - 1 =$$

$$2 \cos^2 Q + 2 \cos^2 F - 4 \cos^2 Q \cos^2 F$$

Potem dobimo:

$$4r \cos^2 F - 4r \cos^2 Q + 2(1+r^2) \cos^2 Q + 2(1+r^2) \cos^2 F - 4(1+r^2) \cos^2 Q \cos^2 F + 4(1+r^2) \sin Q \cos Q \sin F \cos F = 0$$

$$2(1+r)^2 \cos^2 F + 2(1-r)^2 \cos^2 Q + 4 \cos Q \cos F \cdot [(1-r)^2 \sin Q \sin F - (1+r)^2 \cos Q \cos F] = 0$$

Cel izraz pomnožimo z $\frac{1}{2 \cos^2 F \cos^2 Q}$ in upošte-

vamo, da je $\frac{1}{\cos^2 \alpha} = 1 + \tan^2 \alpha$:

$$(1+r)^2 (1 + \tan^2 Q) + (1-r)^2 (1 + \tan^2 F) + 2(1-r^2) \tan Q \tan F - 2(1+r^2) = 0$$

Sedaj odpravimo oklepaje:

$$(1+r)^2 + (1-r)^2 - 2(1+r^2) + (1+r)^2 \tan^2 Q + (1-r)^2 \tan^2 F + 2(1+r)(1-r^2) \tan Q \tan F = 0$$

Ugotavljamo, da je:

$$(1+r)^2 + (1-r)^2 - 2(1+r^2) = 0$$

Člene, ki ostanejo, pa lahko zapišemo:

$$[(1+r) \tan Q + (1-r) \tan F]^2 = 0$$

Kvadrat števila je 0, ko je število samo enako 0:

$$(1+r) \tan Q + (1-r) \tan F = 0$$

Za člene $(1+r)$ in $(1-r)$ pišemo:

$$1+r = 1 + \frac{Z_q - Z_f}{Z_q + Z_f} = \frac{2Z_q}{Z_q + Z_f}$$

$$1-r = 1 - \frac{Z_q - Z_f}{Z_q + Z_f} = \frac{2Z_f}{Z_q + Z_f}$$

in dobimo:

$$\frac{2Z_q}{Z_q + Z_f} \tan Q + \frac{2Z_f}{Z_q + Z_f} \tan F = 0$$

Enačbo pomnožimo z $\frac{Z_q + Z_f}{2}$ in dobimo:

$$Z_q \tan Q + Z_f \tan F = 0$$

Sedaj pa vstavimo še za simbola $\frac{\pi f_c}{f_f} = F$ in $\frac{\pi f_c}{f_q} = Q$ ter zvezo za akustične impedance $Z_q = v_q \rho_q$ in $Z_f = v_f \rho_f$ ter dobimo enačbo, ki sta jo predpostavila Lu in Lewis.

$$\tan\left(\frac{\pi f_c}{f_q}\right) = -\frac{\rho_f v_f}{\rho_q v_q} \tan\left(\frac{\pi f_c}{f_f}\right)$$

Za nanose majhnih mas velja, da je $\frac{f_c - f_q}{f_q} \ll 1$ in $\frac{f_c}{f_f} \ll 1$. Za tangens velja, da je periodična funkcija s π , ter da za majhne x velja $\tan x = x$. Potem lahko zapišemo:

$$\tan\left(\frac{\pi f_c}{f_q}\right) = \tan\left(\frac{\pi f_c}{f_q} - \pi\right) = -\tan\left(\frac{\pi(f_c - f_q)}{f_q}\right) \approx -\frac{\pi(f_c - f_q)}{f_q}$$

$$\tan\left(\frac{\pi f_c}{f_f}\right) \approx \frac{\pi f_c}{f_f}$$

in jo vstavimo v enačbo (31):

$$\frac{f_c - f_q}{f_q} = -\frac{\rho_f v_f}{\rho_q v_q} \frac{f_c}{f_f} \quad (32)$$

Enačbo (32) preoblikujemo:

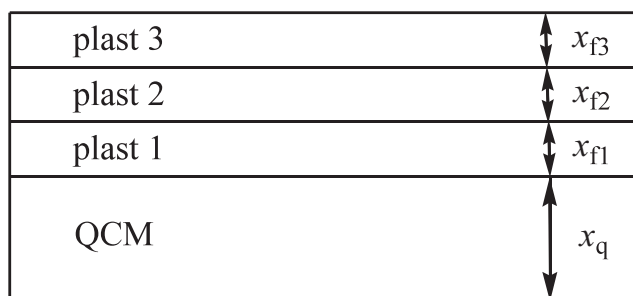
$$\frac{f_c}{f_q} = 1 - \frac{\rho_f v_f}{\rho_q v_q} \frac{f_c}{f_f} \quad (33)$$

Če vzamemo, da je razmerje f_c/f_f majhno (za majhne x velja, $(1+x)^{-1} \approx 1-x$ in zamenjajmo še $v_f/f_f = 2x_f$ in $v_q/f_q = 2x_q$, dobimo:

$$\frac{f_c}{f_q} = \left(1 + \frac{\rho_f x_f}{\rho_q x_q}\right)^{-1} \quad (34)$$

Ugotovljamo, da je sedaj enačba (34) enaka enačbi (30). Dejstvo je, da je enačba (31) brez kakršnihkoli poenostavitvev pri enakih akustičnih impedancah ($\rho_f l_f = \rho_q l_q$) enaka enačbi (30). Iz tega lahko sklepamo, da je enačba (30) natančna le v primeru nanosa kremen na kremenov resonator. Tako sta Lu in Lewis tudi teoretično potrdila enačbo, ki sta jo predpostavila Behrndt in Love.

Za enačbo (33) se prav tako da enostavno pokazati, da je enaka enačbi (10) (Sauerbreyeva enačba). Ker ima večina materialov gostoto le za en velikostni red višjo od kremen, velja Sauerbreyeva enačba samo za $x_f \ll x_q$. Lu in Lewis sta torej pokazala, da s privzeto Miller-Bolefovo teorijo predpostavljena enačba (31) zajema Sauerbreyevo teorijo v primeru nanosa



Slika 7: Kremenov resonator z naloženimi več različnimi plasti

majhnih mas in enačbo Behrndt-Love za merjene periode oscilacije. Lahko bi rekli, da sta predpostavila splošno enačbo za spremljanje nanosa mase plasti na kremenovo ploščico in da so vse prejšnje izpeljave (razen Stockbridgeva) limitni primeri enačbe (31).

V svojem delu sta pokazala,⁽¹⁰⁾ da je možno meriti spremembo mase z instrumentacijo za merjenje periode oscilacije in uporabo enačbe (31) do spremembe frekvence f_q za 20 % s 5-odstotno relativno napako za nanose bakra in srebra. Predpostavila sta, da je odmik od enačbe (31) posledica akustičnih izgub.

Pri nanosih več različnih plasti, kot je prikazano na sliki 7, na kremenovo ploščico, enačba (31) ne drži več. Teoretično je sicer možno razširiti razlago enodimenzionalnega sestavljenega resonatorja z različnimi fizikalnimi lastnostmi, vendar matematična analiza z vsako novo plastjo postane izredno zapletena. Takšna analiza je bila z uporabo računalnika sicer narejena,⁽¹¹⁾ ampak se uporablja le za akademske razlage.

6 SKLEP

Lahko bi rekli, da je imel Sauerbrey v svoji enačbi s predpostavko majhne spremembe mase kremen s spremembo mase poljubne snovi na kremenovem oscilatorju kar precejšno srečo, da je ta veljavna, saj s fizikalnega stališča ni sprejemljiva. Kasnejša razlaga Behrndta in Lova je eksperimentalno bolj podprta, vendar še vedno vsebuje Sauerbreyeve predpostavke, hkrati pa prav tako ni matematično natančna. Ključno vlogo pri študiju vibracije kremenovega kristala za uporabo mikrotehnice bi lahko pripisali Miller-Bolefovi teoriji piezoelektrikov. To teorijo sta kasneje razširila Lu in Lewis ter izpeljala splošno enačbo, ki velja tako za nanose majhnih kot večjih mas. Za vse prejšnje primere pa sta pokazala, da so le limitni primeri njune teorije.

Literatura

- ¹L. Huang, P. Zeppenfeld, J. Chevrier, G. Comsa, *Surf. Sci.*, **352–354** (1996), 285–289
- ²M. R. Deakin, H. Byrd, *Anal. Chem.*, **61** (1989), 290–295
- ³G. Z. Sauerbrey, *Z. Phys.*, **115** (1957), 206

⁴C. D. Stockbridge, in K. H. Behrndt (Ed.), *Vacuum Microbalance Techniques*, Plenum Press, New York, 1966, str. 193

⁵J. G. Miller, D. I. Bolef, *J. Appl. Phys.*, **39** (1968), 5815–5816

⁶J. G. Miller, D. I. Bolef, *J. Appl. Phys.*, **39** (1968), 4589–4593

⁷K. H. Behrndt, *Trans. 7th Nat. Vacuum Symp.*, 1960, Pergamon Press, London, 1961, str. 137

⁸K. H. Behrndt, R. W. Love, *Vacuum*, **12** (1962), 1

⁹K. H. Behrndt, *J. Vac. Sci. Technol.*, **8** (1971), 622–626

¹⁰C. Lu, O. Lewis, *J. Appl. Phys.*, **43** (1972), 4385–4390

¹¹J. S. Heyman, W. E. Miller, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15** (1978), 219

NAVODILA AVTORJEM

NAVODILA AVTORJEM PRI PRIPRAVI PRISPEVKOV ZA STROKOVNI ČASOPIS VAKUUMIST

Vakuumist je časopis, ki objavlja originalne in pregledne članke s področja vakuumskih znanosti, tehnike in tehnologij, vakuumske metalurgije, tankih plasti, fizike površin trdnih snovi in nanostruktur, analitike površin, fizike plazme in zgodovine vakuumske znanosti in tehnologij. Znanstveni in strokovni prispevki so recenzirani. Prispevki morajo biti napisani v slovenskem jeziku, naslov članka in povzetek pa v slovenskem in angleškem jeziku. Če je članek sprejet (po recenzentovem in lektorjevem pregledu), avtor vrne popravljen članek uredniku Vakuumista.

PRIPRAVA ROKOPISA

Prispevek naj bo napisan v enem od bolj razširjenih urejevalnikov besedil (npr. Word for Windows) ali temu kompatibilnem programu (tekst, urejen s programom LaTeX, ni zaželen). Če avtor uporablja kakšen drug urejevalnik, naj ga konvertira v navaden format ASCII. Celoten rokopis članka obsega:

- naslov članka (v slovenskem in angleškem jeziku)
- podatke o avtorjih (ime in priimek, brez akademskega naziva, ime in naslov institucije)
- povzetek v slovenskem in angleškem jeziku (največ 250 besed)
- besedilo članka v skladu s shemo IMRAD (uvod, eksperimentalne metode, rezultati in diskusija, sklepi)
- slike (risbe, fotografije), ki naj bodo priložene posebej
- tabele, preglednice z nadnapisi
- podnapise k slikam
- pregled literature

Obvezna je raba merskih enot, ki jih določa Odredba o merskih enotah (Ur. l. RS št. 26/01), tj. enot mednarodnega sistema SI (glej prispevek: P. Glavič: Mednarodni standardi – Veličine in enote (ISO 31-0 do 31-13), *Vakuumist*, **22** (2002) 4, 17–22). Enačbe se označujejo ob desni strani besedila s tekočo številko v okroglih oklepajih.

ILUSTRACIJE

Črno-bele ilustracije (risbe, diagrami, fotografije) morajo biti oštevilčene, priložene posebej. Črkovne oznake na diagramu naj bodo take velikosti, da je po pomanjšavi na širino enega stolpca (7,9 cm) velikost številke in (velikih) črk od 1,2 do 2,4 mm. Diagrami in slike naj bodo v formatih BMP, TIF ali JPG. Za risanje naj bo po možnosti uporabljen CorelDraw. Kvaliteta slikovnega gradiva mora biti dovolj visoka, da omogoča neposredno reprodukcijo.

LITERATURA

Literaturni viri so zbrani na koncu članka in so oštevilčeni po vrstnem redu, kakor se pojavijo v članku. Vsak vir, ki mora biti popoln (okrajšave *ibid.*, *idem.*, et al., etc. niso dovoljene), mora biti opremljen s podatki, ki omogočajo bralcu, da ga poišče. Knjige, periodične publikacije, deli knjig, članki v periodičnih publikacijah, patenti, članki in drugi prispevki v elektronski obliki morajo biti citirani kot npr.:

- Monografije
Zgled: S. Južnič, *Zgodovina raziskovanja vakuuma in vakuumskih tehnik*, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Ljubljana, 2004, str. 203
- Članki v periodičnih publikacijah
Zgled: M. Čekada, P. Panjan, *Vakuumist*, **24** (2004) 4, 4–10
- Prispevki v zbornikih posvetovanj
Zgled: P. Panjan: Novejši razvoj PVD trdih zaščitnih prevlek za zaščito orodij in strojnih delov, *Zbornik posvetovanja Orodjarstvo*, Portorož, 2003, 121–124
- Članki in drugi prispevki v elektronski obliki
Zgled: P. Panjan, M. Čekada, B. Navinšek. *Surface and Coatings Technology* [online], 174–175, 2003, 55–62, dosegljivo na domači strani: <http://www.sciencedirect.com/>

AVTORSKE PRAVICE

Avtorji prispevka so v celoti odgovorni za vsebino objavljenega sestavka. Z objavo preidejo avtorske pravice na izdajatelja. Pri morebitnih kasnejših objavah mora biti periodična publikacija *Vakuumist* navedena kot vir.

Uredništvo periodične publikacije *Vakuumist*:

- odloča o sprejemu članka za objavo
- poskrbi za strokovne ocene in morebitne predloge za krajšanje ali izpopolnitev prispevka
- poskrbi za jezikovne popravke

Rokopise pošljite na naslov:

dr. Peter Panjan
glavni in odgovorni urednik *Vakuumista*
Institut "Jožef Stefan"
Jamova 39
1000 Ljubljana, Slovenija
elektronska pošta: peter.panjan@ijs.si
tel.: (01) 477 32 78
faks: (01) 251 93 85