

Bakk. rer. nat. Daniel Schloffer

# **Elektroakustische Impedanzmessungen mit der elektrochemischen Quarzmikrowaage**

## **Diplomarbeit**

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Masterstudium Technische Chemie

eingereicht an der

**Technischen Universität Graz**

Betreuer

**Assoc.Prof. Dipl.-Chem. Dr.rer.nat. Bernhard Gollas**

Institut für chemische Technologie von Materialien

Graz, September 2014

---

---

## **EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG**

### **AFFIDAVIT**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis.

---

Datum / Date

---

Unterschrift / Signature

---

## Danksagung

Ein großer Dank gebührt Professor Bernhard Gollas für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit. Weiters möchte ich Rolf Lauer danken, für den Bau der Quarzmikrowaage und für seine Hilfestellungen. An dieser Stelle möchte ich auch unseren Haustechnikern danken, Peter Urdl für diverse Umbauten und dass ich sein digitales Oszilloskop benutzen durfte und Johann Schlegl für den Bau der Messzelle sowie kleinerer Basteleien. Einen ebenso großen Dank möchte ich an Roberto Etchenique richten, der uns durch seine Erfahrung sehr weiterhelfen konnte.

Ich möchte mich auch herzlichst bei meinen Laborkollegen Patrick Kosmus, Luciana Vieira, Christian Zelger und Alexandra Ploner bedanken, mit deren Hilfe ich stets rechnen konnte.

Des Weiteren danke ich meinen Freunden besonders Markus, Stefan und Anna, für viele anregende Gespräche und dass sie manchmal meinen Unmut ertragen mussten.

Zu guter Letzt möchte ich noch meiner Familie für die Unterstützung danken und natürlich meiner Freundin Kerstin, welche mir zum Verfassen dieser Arbeit eine Palette Energie Drinks spendierte.

Dankeschön!



---

## **Abstract**

The electrochemical quartz crystal microbalance is a powerful tool to study metal deposition from liquids. In the case of a rigidly deposited layer on the crystal's electrode surface, the mass change is directly linked to the change of the resonant frequency of the quartz. However, if this rigid layer is in contact to an electrolyte solution, the properties of the liquid also affect the resonance frequency and dampen the oscillation. In highly viscous liquids, e.g. ionic liquids, damping can be too strong for an active oscillation of the quartz crystal. With impedance modulus (transfer function) measurements near the resonance frequency an active oscillation is not required and the contributions of rigid layers and viscous liquids can be separated to obtain information on both the deposited mass and the rheological properties of the liquid.

The aim of this work was the development of a quartz crystal microbalance to investigate metal deposition from highly viscous liquids. The work included the modification of the home-made microbalance as well as the software for controlling achieved by using LabVIEW from National Instruments. To analyze the obtained data, a data fit was written in Matlab. To make measurements with the quartz crystal in liquids, it was necessary to construct an adequate measuring cell.

---

## Kurzfassung

Die elektrochemische Quarzmikrowaage ist gut geeignet, um die elektrochemische Abscheidung von Metallen aus Flüssigkeiten zu untersuchen. Durch die abgeschiedene Schicht verschiebt sich die Resonanzfrequenz des Quarzkristalls und kann über die Frequenzänderung detektiert werden. Befindet sich der Quarzkristall mit der anhaftenden starren Schicht in Kontakt mit einer Flüssigkeit, dann wird die Resonanz des Quarzes zusätzlich durch die Eigenschaften der Flüssigkeit beeinflusst. In hochviskosen Flüssigkeiten, wie etwa ionischen Flüssigkeiten, kann diese Dämpfung so stark sein, dass der Quarz nicht mehr im aktiven Modus betrieben werden kann. Durch Messung der Impedanz (Transferfunktion) über einen schmalen Frequenzbereich in der Nähe der Resonanzfrequenz des Quarzes ist es jedoch möglich, auch ohne einen permanent schwingenden Quarzkristall, Informationen über die abgeschiedene Schicht und zusätzlich der rheologischen Eigenschaften der Flüssigkeit zu erhalten.

Ziel dieser Arbeit war die Konstruktion einer Quarz-Mikrowaage um die elektrochemische Abscheidung von metallischen, starren Schichten aus hochviskosen Flüssigkeiten zu untersuchen. Die Arbeit umfasste dabei die Modifikation der selbst gebauten Quarzmikrowaage und die Programmierung der Ansteuerung in LabVIEW von National Instruments. Um die Daten auswerten zu können, wurde ein Datenfit in Matlab geschrieben. Um mit dem Quarzkristall Messungen in Flüssigkeiten durchführen zu können, wurde weiters eine adäquate Messzelle entworfen und gebaut.

---

## Symbole und Abkürzungen

ALD	Atomic Layer Deposition
BVD	Butterworth-Van Dyke
EQCM	Elektrochemische Quarzmikrowaage
FFKM	Perfluorkautschuk
LabVIEW	Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench
MSRE	Mercury Sulfate Reference Electrode Quecksilber/Quecksilber(I)sulfatelektrode
NI	National Instruments
PFA	Tetrafluorethylen/Perfluoralkoxy/Vinylether-Copolymer
QCM	Quarzmikrowaage
SECM	Scanning Electrochemical Microscopy
TLM	Transmission Line Modell

---

## Konstanten

$\rho_{\text{quarz}}$	$= 2,651 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$	Dichte
$\epsilon_{\text{quarz}}$	$= 3,982 \times 10^{-11} \text{ A}^2 \text{ s}^4 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3}$	Permittivität
$e_{\text{quarz}}$	$= 9,53 \times 10^{-2} \text{ A s m}^{-2}$	Piezoelektrische Konstante
$\eta_{\text{quarz}}$	$= 3,5 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Viskosität
$c_{\text{quarz}}$	$= 2,947 \times 10^{10} \text{ N m}^{-2}$	Piezoelektrisch versteifte elastische Konstante; Schermodul
$h_{\text{quarz}}$	$= 1,66 \times 10^{-4} \text{ m}$	Dicke
$A_{\text{electrode}}$	$= 0,2047 \text{ cm}^2$	Elektrodenfläche
$v_{\text{quarz}}$	$= 3,32 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$	Schallgeschwindigkeit
$F$	$= 96485 \text{ C mol}^{-1}$	Faraday-Konstante



---

## Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Motivation .....	1
2.	Die elektrochemische Quarzmikrowaage .....	5
2.1.	Piezoelektrischer Effekt .....	5
2.2.	Der Quarzkristall und der Schnittwinkel .....	9
2.3.	Schwingungsformen und Resonanzfrequenz .....	12
2.4.	GaPO <sub>4</sub> und Langasit als Alternativen für $\alpha$ -Quarz.....	13
2.5.	Der piezoelektrische Resonator .....	14
2.6.	Transmission Line Modell (TLM).....	16
2.7.	<i>Butterworth-Van Dyke</i> (BvD)-Ersatzschaltbild .....	19
2.8.	Erweitertes BvD-Ersatzschaltbild .....	21
2.9.	Beladung mit einer idealen Masse .....	25
2.10.	Kontakt mit einer Flüssigkeit .....	26
2.11.	Kombination einer idealen Masse und einer Flüssigkeit .....	27
2.12.	Beladung durch eine viskoelastische Schicht .....	27
2.13.	Transferfunktionsmethode.....	29
3.	Experimenteller Teil.....	33
3.1.	Elektronischer Schaltplan der Quarzmikrowaage.....	33
3.1.1.	Schwingkreis und Frequenzmessung.....	33
3.1.2.	Quarzeingang und die Ausgänge $V_{in}$ bzw. $V_{out}$ .....	34
3.1.3.	Kombination der EQCM mit einem Potentiostaten/Galvanostaten.....	36
3.2.	Die Messzelle und der Quarzkristall .....	38
3.3.	Ansteuerung der Quarzmikrowaage - LabVIEW.....	42
3.4.	Simulation und Auswertung der Daten - Matlab .....	50
3.5.	EQCM – Untersuchung der Saccharoselösung .....	59
3.6.	EQCM – Untersuchung der Silberabscheidung aus einer NH <sub>4</sub> OH-Lösung.....	59
4.	Ergebnisse .....	61
4.1.	EQCM-Messungen verschieden konzentrierter Saccharoselösungen.....	61
4.2.	EQCM-Messung einer Silberabscheidung.....	64
5.	Zusammenfassung und Ausblick .....	71
6.	Literaturverzeichnis .....	73
7.	Abbildungsverzeichnis .....	77
8.	Tabellenverzeichnis.....	80
9.	Anhang .....	81



## 1. Einleitung und Motivation

Das Herzstück einer Quarzmikrowaage ist ein Schwingquarz, welcher auf beiden Seiten mit Elektroden kontaktiert ist. Aufgrund der piezoelektrischen Eigenschaften des Quarzes kann dieser durch eine angelegte Wechselspannung zu einer mechanischen Schwingung angeregt werden. Die natürliche Resonanzfrequenz ergibt sich aus der Dicke des Kristalls. Sauerbrey entdeckte 1959 den Zusammenhang zwischen der Änderung der Resonanzfrequenz und der darauf abgeschiedenen Masse [1]. Aufgrund des linearen Zusammenhangs der Masseänderung mit der Frequenzänderung wurde die Quarzmikrowaage als Schichtdickenmonitor in Vakuumbedampfungsanlagen eingesetzt [2]. Da jedoch bei größeren Massebeladungen die experimentellen Ergebnisse zusehends abwichen wurde zuerst die Periodendauertechnik entwickelt und danach die *Z-Match*-Technik, welche die akustischen Eigenschaften der abgeschiedenen Schicht berücksichtigen [3, 4].

Nomura et al. beobachteten 1982, dass ein Quarzkristall durch Eintauchen in eine Flüssigkeit zwar gedämpft wird, aber die Schwingung bestehen bleibt. Durch Messung der Frequenzänderung in verschiedenen organischen Flüssigkeiten stellte er fest, dass die Dämpfung mit der Viskosität und der Dichte der Flüssigkeiten zusammenhängt [5]. Zwei Jahre später führten Bruckenstein et al. erste elektrochemische Untersuchungen in Flüssigkeiten durch. Es wurde die Frequenzänderung eines Quarzkristalls, eine Elektrodenfläche in Kontakt mit dem Elektrolyt, während der zyklischen Voltammetrie detektiert. Zugleich wurde die Quarzmikrowaage durch den Term elektrochemisch erweitert [6]. Im gleichen Jahr entwickelte Kanazawa et al. eine quantitative Beschreibung für die Frequenzänderung des Schwingquarzes in Kontakt mit einer Flüssigkeit [7]. Eine weitere Messmethode wurde 1988 von Muramatsu et al. entwickelt. Als Ausgangspunkt zur Beschreibung des Verhaltens des Schwingquarzes verwendete er das *Butterworth-Van Dyke* Modell. Mittels eines Netzwerkanalysators konnten die Komponenten des Ersatzschaltbildes ermittelt werden. Anschließend untersuchte er den Zusammenhang der Frequenzänderung und der Änderung des Widerstands in Bezug auf Flüssigkeiten und elektrochemisch abgeschiedener Polymerfilme [8, 9]. In

den darauffolgenden Jahren wurden zahlreiche Untersuchungen mit der elektrochemischen Quarzmikrowaage im Hinblick auf verschiedene Grenzflächenphänomene, wie die Oberflächenrauigkeit der abgeschiedenen Schicht, viskoelastische Eigenschaften oder Adsorption/Desorption von Monolagen, durchgeführt [10-14]. 1991 leitete Martin et al. aus dem *Transmission Line* Modell eine genaue Beschreibung des Schwingquarzes in Kontakt mit Flüssigkeiten und viskoelastischen Schichten ab. Er drückte dabei die Störungen als zusätzliche Impedanzen zum nun erweiterten BVD-Modell aus. Später bestätigte er die Verwendung des erweiterten BVD-Modells durch direktem Vergleich zum TLM [15-18]. Johannsmann et al. untersuchte ebenfalls die Eigenschaften von viskoelastischen Filmen indem er die Ausdrücke für die Impedanzen ohne Vereinfachung aus dem TLM verwendete. Dabei führte er nicht nur Messungen bei der fundamentalen Resonanzfrequenz des Quarzes durch, sondern auch bei höheren harmonischen Resonanzfrequenzen [19, 20]. Calvo et al. adaptierte das erweiterte BVD-Modell von Granstaff und Martin indem er zum Schwingquarz einen Messkondensator in Serie schaltete. Durch den erhaltenen Spannungsteiler konnte nun die Impedanz des BVD als Verhältnis der Eingangsspannung zur Ausgangsspannung ausgedrückt werden. Der Vorteil dieser Methode bestand darin, dass aus der Transferfunktion durch einen entsprechenden Datenfit direkt die relevanten Größen  $R$  und  $L$  extrahiert werden konnten. Mithilfe der Transferfunktionsmethode untersuchten Calvo und Etchenique das Schermodul viskoelastischer Filme durch komplexe parametrische Darstellung von  $X_L$  und  $R$  [21, 22]. Gollas et al. untersuchten mithilfe der Transferfunktionsmethode die Abscheidung von mesoporösen Platinfilmen aus hochviskosen Templaten [23]. Weiters konnte er erfolgreich die EQCM mit dem SECM (Scanning Electrochemical Microscopy) kombinieren und so den Informationsgehalt elektrochemischer Untersuchungen erhöhen [24]. Eine weitere Messmethode wurde von Rodahl et al. entwickelt. Dabei wird der Quarz zuerst bei seiner Resonanzfrequenz zum Schwingen angeregt und danach von der Versorgungsspannung getrennt. Das Abklingverhalten des Quarzes kann nun gemessen und daraus der Verlustfaktor (*Dissipation factor*) berechnet werden. Der Verlustfaktor steht direkt im Zusammenhang mit dem Dämpfungswiderstand des BVD [25].

Neben Anwendungen der Quarzmikrowaage als Schichtdickensensor in Beschichtungsanlagen und in elektrochemischen Experimenten zur Untersuchung

der abgeschiedenen Filme oder Adsorbate gibt es auch zahlreiche Anwendungen als Sensor im biochemischen Bereich. Beispiele reichen von Untersuchungen der Adsorption und Interaktion von Proteinen über Immunoassays (Bindung eines Antigens an einen Antikörper) bis hin zur Detektion von Viren [26].

In dieser Arbeit sollte eine elektrochemische Quarzmikrowaage konstruiert werden, um mithilfe der Transferfunktionsmethode von Calvo und Etchenique die Untersuchung von Metallabscheidungen aus hochviskosen Flüssigkeiten zu ermöglichen. Zusätzliche Motivation zu dieser Arbeit lieferte die Untersuchung eines potenziellen Magnesiumelektrolyten. Bei dem Elektrolyten handelte es sich um eine hochviskose ionische Flüssigkeit basierend auf einem substituierten Imidazoliumkation und Magnesiumtriflat als Salz. In der zyklischen Voltammetrie konnte sowohl ein Reduktionspeak sowie ein Auflösepeak detektiert werden. Das Problem bestand darin, dass die beiden Peaks im Bereich der Elektrolytzersetzung lagen und dadurch überlagert wurden. Mithilfe der synchronen Messung mit der EQCM sollte es jedoch möglich sein, die Abscheidung des Magnesiums zu bestätigen, sowie die coulombsche Effizienz zu bestimmen.

Im nachfolgenden Kapitel werden die mechanischen und elektrischen Grundlagen der EQCM ausgearbeitet. Danach werden der Resonatorschaltplan und die Kopplung zum Potentiostaten/Galvanostaten besprochen. Anschließend werden die eigens konstruierte Zelle und deren Komponenten diskutiert. Zum Schluss wird die Ansteuerung durch die Programmiersprache „G“ und der Datenfit zur Auswertung mithilfe der Software Matlab vorgestellt. Am Ende werden die Ergebnisse besprochen und ein Ausblick über die zukünftigen Arbeiten gegeben.



## 2. Die elektrochemische Quarzmikrowaage

### 2.1. Piezoelektrischer Effekt

Der direkte piezoelektrische Effekt wurde im Jahre 1880 von den Brüdern Pierre und Jacques Curie entdeckt. Er beschreibt das Auftreten eines elektrischen Potentials bei einem piezoelektrischen Material durch Ausübung einer mechanisch verformenden Kraft. Sofern das Material eine unsymmetrische Faltungsebene besitzt, werden durch die anliegende Kraft die Ionen im Kristall verschoben, sodass der Ladungsschwerpunkt der Ionen im Kristallgitter nicht mehr zusammenfällt. Ein Dielektrikum wird durch die mechanische Deformation also polarisiert und weist nun an den Oberflächen ein elektrisches Potential auf. Die Polarisation hängt linear mit der anliegenden Kraft zusammen und ist komplett reversibel. Wird keine Kraft mehr ausgeübt, verschwindet auch die Polarisation. Umgekehrt kann auch durch Anlegen einer äußeren elektrischen Spannung das Material mechanisch deformiert werden. Der inverse Piezoeffekt wurde 1881 von Gabriel Lippmann vorausgesagt und ebenfalls durch die Brüder Curie bestätigt [27].

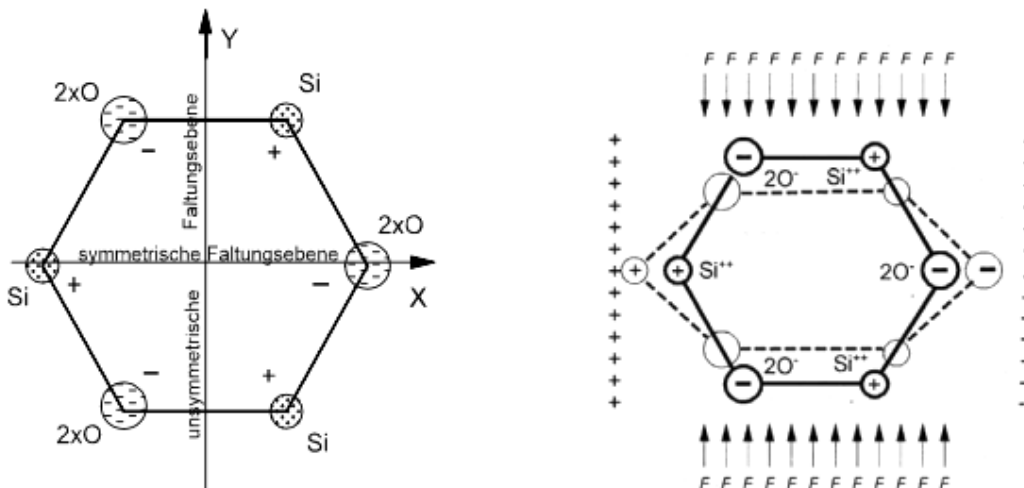


Abbildung 1: Piezoelektrischer Effekt am Beispiel von  $\alpha$ -Quarz [28].

In Abbildung 1 links ist als Beispiel die Elementarzelle von  $\alpha$ -Quarz angeführt. Man kann aus der Grafik erkennen, dass bei Spiegelung in X-Richtung die Elementarzelle nicht deckungsgleich ist. Eine derartige Achse wird polare Achse genannt. Wirkt nun

eine mechanische Kraft entlang der X-Achse, werden die beiden Oberflächen des Kristalls entlang der polaren Achse polarisiert. Dieser Effekt wird longitudinaler Piezoeffekt genannt. Alternativ dazu kann auch eine Kraft entlang der nicht-polaren Achse, wie in Abbildung 1 rechts angedeutet, ausgeübt werden. Man spricht vom transversalen Piezoeffekt. Je nachdem in welcher Richtung die mechanische Kraft wirkt, wechselt das Vorzeichen der Polarisation auf der Oberfläche [28].

Durch die Abhängigkeit von der Symmetrie des Kristallsystems sind nur 20 der 32 Kristallklassen piezoelektrisch.

Die elektrischen und mechanischen Eigenschaften im Kristall können durch die dielektrische Verschiebungsdichte  $D$  und die mechanische Verformung  $S$  ausgedrückt werden. Die Kopplung durch den piezoelektrischen Effekt erfolgt dabei über den Polarisationsvektor. Die Variable  $\varepsilon$  ist eine Materialkonstante und ein Maß für die Leichtigkeit der Polarisation eines dielektrischen Materials. Die Steifigkeit  $c$  gibt den Widerstand gegen elastische Verformung wieder.

$$D = \varepsilon E \quad (2.1)$$

$\varepsilon$  ... Permittivität

$E$  ... Elektrisches Feld

$$S = sT \quad (2.2)$$

$$T = \frac{1}{s}S = cS \quad (2.3)$$

$s$  ... Reziproke Steifigkeit

$T$  ... Mechanische Spannung

$c$  ... Elastische Konstante (Steifigkeit)

Durch Kombination der obigen Gleichungen erhält man die Zusammenhänge für den direkten bzw. den umgekehrten piezoelektrischen Effekt.

Der erste Term der ersten Gleichung und der zweite Term der zweiten Gleichung sind auch für nicht piezoelektrische Materialien gültig. Der jeweils andere Term gibt den Beitrag über die Kopplung durch den piezoelektrischen Effekt wieder.



$$D_i = \varepsilon_{ij}^T E_j + d_{ij} T_j \quad (2.4)$$

$$S_j = d_{jk} E_k + s_{jk}^E T_k \quad (2.5)$$

$d$  ... Piezoelektrische Konstante

Durch Multiplikation mit der Steifigkeitsmatrix und der Definition  $e_{Kk} = c_{KJ}^E d_{JK}$  erhält man einen analogen Ausdruck für die mechanische Spannung anstatt der Deformation.

$$T_K = -e_{Kk} E_k + c_{KJ}^E S_J \quad (2.6)$$

Die Hochzahl  $T$  steht für die Messung der Permittivität bei konstanter mechanischer Spannung bzw.  $E$  für die Messung der Steifigkeit bei konstantem elektrischen Feld. Die Verformungsmatrix beinhaltet insgesamt sechs unabhängige Komponenten, die Matrix für die dielektrische Polarisierung drei. Daraus ergeben sich 18 verschiedene Kombinationsmöglichkeiten, welche als die piezoelektrischen Konstanten  $d$  bezeichnet werden [29].

Das Ergebnis der Anisotropie des piezoelektrischen Effekts ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Aufgrund der Symmetrie im Kristall und der Richtung der angelegten mechanischen Verformung bzw. des elektrischen Feldes werden verschiedene piezoelektrische Konstanten bemüht.

Tabelle 1: Piezoelektrische Matrix [27].

Strain		1	2	3	4	5	6
		$x_x$	$y_y$	$z_z$	$y_z$	$z_x$	$x_y$
1	$P_x$	$L$	$T$	$T$	$L_s$	$T_s$	$T_s$
2	$P_y$	$T$	$L$	$T$	$T_s$	$L_s$	$T_s$
3	$P_z$	$T$	$T$	$L$	$T_s$	$T_s$	$L_s$

$L$  und  $T$  stehen für den longitudinalen (engl. *longitudinal* oder *compressional*) respektive den transversalen (engl. *transversal* oder *shear*) Effekt. Das heißt für die ersten drei Spalten, dass die Polarisierung beim longitudinalen Effekt in derselben Richtung liegt wie die elastische Verformung. Beim transversalen Effekt liegt sie im rechten Winkel zur elastischen Verformung. Für die restlichen drei Spalten gibt der

Index  $s$  an, dass im Falle von  $T_s$  eine Polarisation in der Ebene der Scherung stattfindet. Bei  $L_s$  ist die Polarisation parallel in Richtung der Scherachse.  $\alpha$ -Quarz besitzt fünf piezoelektrische Konstanten welche in Tabelle 1 rot hervorgehoben sind. Tabelle 2 zeigt die piezoelektrischen Konstanten für den direkten ( $d$ ) und indirekten ( $e$ ) Effekt für die trigonal-trapezoedrische Kristallklasse, welcher  $\alpha$ -Quarz angehört. Die erste Zahl der Fußnote gibt die Richtung des elektrischen Vektors, die zweite die der elastischen Verformung an [27].

Tabelle 2: Piezoelektrische Konstanten für  $\alpha$ -Quarz [27].

Strain		1	2	3	4	5	6
Polarization		$x_x$	$y_y$	$z_z$	$y_z$	$z_x$	$x_y$
1	$P_x$	$e_{11}/d_{11}$	$-e_{11}/-d_{11}$	0	$e_{14}/d_{14}$	0	0
2	$P_y$	0	0	0	0	$-e_{14}/-d_{14}$	$-e_{11}/-2d_{11}$
3	$P_z$	0	0	0	0	0	0

Weitere wichtige Größe sind die die piezoelektrische Kopplungskonstante  $K$  und die elektromechanische Kopplungskonstante  $k_t$ . Der Index  $t$  gibt vor, dass das elektrische Feld über die Dicke des Quarzes angelegt wird. Die elektromechanische Kopplungskonstante gibt die Effizienz der Umwandlung der elektrischen Energie in mechanische Energie wieder [29].

$$K^2 = \frac{e^2}{c^E \epsilon^S} \tag{2.7}$$

$$k_t^2 = \frac{K^2}{1 + K^2} \tag{2.8}$$

$K$  ... Piezoelektrische Kopplungskonstante

$k$  ... Elektromechanische Kopplungskonstante

$e$  ... Piezoelektrische Konstante

$c$  ... Elastische Konstante

$\epsilon$  ... Dielektrische Konstante

## 2.2. Der Quarzkristall und der Schnittwinkel

Die piezoelektrische und in der Natur vorkommende stabile Modifikation des Quarzes ist  $\alpha$ -Quarz. Diese Modifikation ist Vertreter der trigonal-trapezoedrischen Kristallklasse und kristallisiert in zwei enantiomorphen Formen. Die beiden enantiomorphen Formen sind in Abbildung 2 dargestellt. Die Unterscheidung zwischen R und S findet aufgrund der Flächen  $x$  und  $s$  statt. Beim S-Quarz zeigt die Normale der Verbindungsline der beiden Flächen nach links oben, beim R-Quarz nach rechts oben [27].

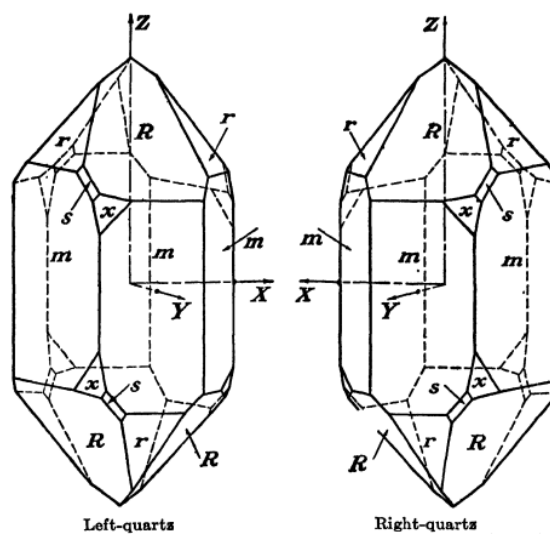


Abbildung 2: Kristallstruktur und enantiomorphe Formen von  $\alpha$ -Quarz [27].

Wie bereits erwähnt ist der piezoelektrische Effekt richtungsabhängig. Dies gilt auch für die elastischen Konstanten des Quarzes. Aufgrund dessen ist es möglich durch geeignete Schnittwinkel spezielle Eigenschaften zu erhalten. So kann unter anderem der Schwingungsmodus des Kristalls durch den richtigen Schnittwinkel gesteuert werden. Weiters existieren spezielle Orientierungen, die die Frequenzstabilität des Kristalls begünstigen und einen Frequenzdrift aufgrund sich ändernder elastischer Eigenschaften bei gegebener Temperatur minimieren. In Abbildung 3 sind unter anderem der BT- und AT-Schnittwinkel angedeutet.

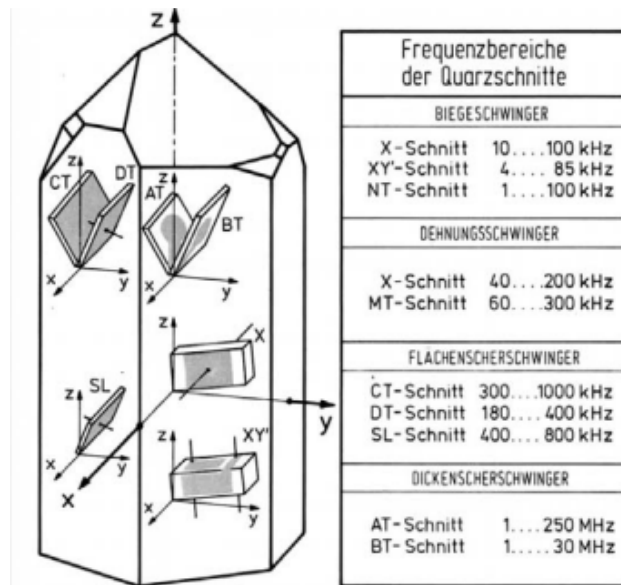


Abbildung 3: Schnittwinkel und Frequenzbereich gebräuchlicher Schwingquarze [28].

Die Quarze, die in dieser Arbeit verwendet werden, besitzen den AT-Schnittwinkel. Sie werden, wie in Abbildung 3 dargestellt, aus einem Quarzblock der in Y-Richtung orientiert ist in einem Winkel von ungefähr 35 Grad zur Z-Achse in X-Richtung herausgeschnitten. Daher werden Quarze dieser Schnittrichtung wie AT- und BT-Quarze auch als Y-Quarze bezeichnet. Die dazugehörige piezoelektrische Konstante ist diejenige aus Tabelle 2 Spalte sechs in der die Anregung in Y-Richtung erfolgt und in einer Scherung in der XY-Ebene um die Z-Achse resultiert. Da die elastischen Konstanten des Materials richtungsabhängig sowie temperaturabhängig sind, variieren sie mit den verschiedenen Quarschnitten wie in Abbildung 4 und 5 dargestellt. AT-cut Quarze besitzen einen kubischen Zusammenhang zwischen Temperatur und Frequenzänderung. Bei ungefähr 25°C variiert die Frequenz um nur etwa 6 ppm in einem Bereich von +/- 25°C.

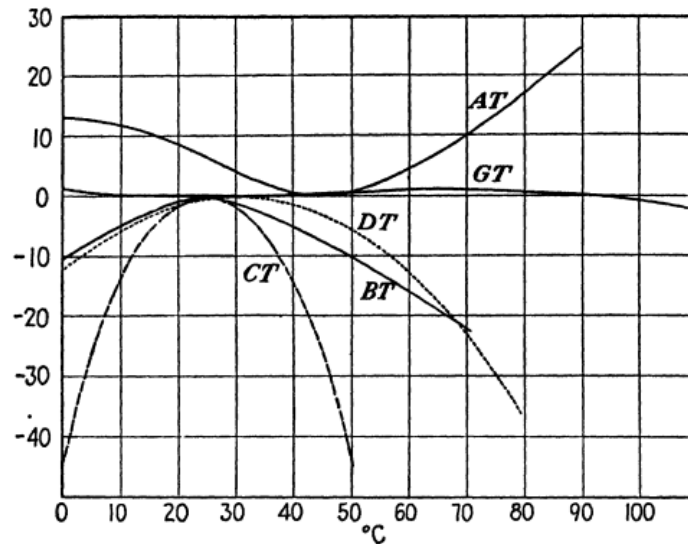


Abbildung 4: Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Quarzschnitte (Ordinate = Frequenzänderung in ppm) [27].

Abbildung 5 zeigt den Zusammenhang zwischen kleinen Abweichungen im Schnittwinkel von AT-Quarzen mit der Temperaturstabilität und Frequenzänderung. Die niedrigste Temperaturänderungscharakteristik ergibt sich aus einem Schnittwinkel von  $35^{\circ}18'$ .

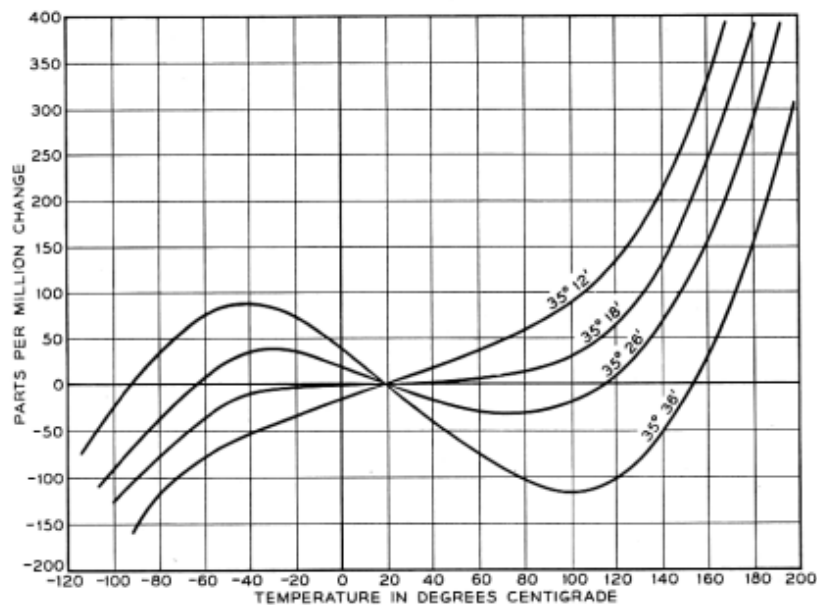






Abbildung 5: Abhängigkeit der Frequenzänderung von Temperatur und Schnittwinkel von AT-cut Quarzen [30].

### 2.3. Schwingungsformen und Resonanzfrequenz

Die Hauptschwingungsformen von  $\alpha$ -Quarz sind in Tabelle 4 gegenübergestellt. Durch die harmonische Schwingung kommt es zur Ausbildung einer akustischen Welle die sich abhängig vom Schwingungsmodus im Material ausbreitet. Bei einer Biegeschwingung beginnt der Quarzkristall sich entlang einer Achse durchzubiegen. Bei einer Dehnungsschwingung wird der Quarzkristall gedehnt oder gestaucht. Die Wellenausbreitung ist parallel zur Schwingungsachse. Bei der Flächenschwingung wird die Fläche eines Kristalls entlang einer Achse geschert sodass sich die Winkel der Schnittkanten relativ zueinander verändern. Bei einer Dickenschwingung findet die Scherung im rechten Winkel zur Wellenausbreitungsrichtung statt. Zu den einzelnen Schwingungsformen existieren auch die entsprechenden Obertöne [27].

Tabelle 3: Schwingungsformen der Quarzkristalle [29].

Biegeschwingung (Flexural)	Dehnungs- schwingung (Extensional)	Flächensch- schwingung (Torsional)	Dickensch- schwingung (Shear)
			

Bei einem Dickenschwinger bildet sich eine stehende Welle im rechten Winkel zur Scherung im Quarz aus. Die Resonanzfrequenz des Dickenschwingers hängt von der Wellenausbreitungsgeschwindigkeit  $v$ , und der Dicke des Quarzplättchens ab.

$$v = \sqrt{\frac{c_{ij}}{\rho}} \quad (2.9)$$

$c$  ... Elastische Konstante

$\rho$  ... Dichte von Quarz

Mit

$$v = f_n \lambda \quad (2.10)$$

$\lambda$  ... Wellenlänge

$f_n$  ... Resonanzfrequenz des n-ten Obertons

$n$  ... Oberton  $n = 1, 2, 3, \dots$

und

$$n\lambda/2 = h \quad (2.11)$$

$h$  ... Dicke der Quarzscheibe

ergibt sich die Resonanzfrequenz des n-ten Obertons zu:

$$f_n = \frac{n}{2h} \sqrt{\frac{c_{ij}}{\rho}} \quad (2.12)$$

#### 2.4. GaPO<sub>4</sub> und Langasit als Alternativen für $\alpha$ -Quarz

Quarzmikrowaagen werden häufig bei der Verfolgung des Filmwachstums bei Beschichtungsverfahren eingesetzt. Ein großer Nachteil von  $\alpha$ -Quarz ist dabei seine Phasenumwandlung in  $\beta$ -Quarz bei ungefähr 570°C. Dabei verliert er seine piezoelektrischen Eigenschaften und kann bei Temperaturen oberhalb dieser Phasenumwandlungstemperatur nicht mehr als Massensensor eingesetzt werden. Ein Beispiel für einen piezoelektrischen Keramikwerkstoff ist das Mischoxid La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> Langasit. Der Einsatzbereich liegt dabei bis zum Schmelzpunkt bei 1470°C. Ein großes Problem ist jedoch die zunehmende Temperaturabhängigkeit der Frequenz bei höheren Temperaturen [31].

Eine weiteres piezoelektrisches Material ist Gallium-ortho-Phosphat. Es kann bis zu seiner Phasenumwandlungstemperatur von ungefähr 970°C eingesetzt werden. Im Vergleich zu  $\alpha$ -Quarz besitzt es eine geringere Temperaturabhängigkeit der Frequenz bei höheren Temperaturen beziehungsweise nimmt sogar bei steigender Temperatur ab (siehe Abb. 6). Im Vergleich zu  $\alpha$ -Quarz konnte bei einer Atomlagenabscheidung (ALD Atomic Layer Deposition) von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Temperaturen um die 400°C mit einem GaPO<sub>4</sub>-Sensor eine größere Genauigkeit erreicht werden

( $\text{GaPO}_4 = 0,67 \pm 0,09 \text{ \AA/Zyklus}$ ;  $\alpha\text{-Quarz} = 0,66 \pm 0,24 \text{ \AA/Zyklus}$ ). Weiters war es möglich bei Temperaturen von  $450^\circ\text{C}$ , also oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur von  $\alpha\text{-Quarz}$ , die Beschichtung von  $\text{TiO}_2$  zu verfolgen ( $0,36 \pm 0,05 \text{ \AA/Zyklus}$ ), hingegen ein Quarzdetektor keine brauchbaren Signale mehr lieferte [32].

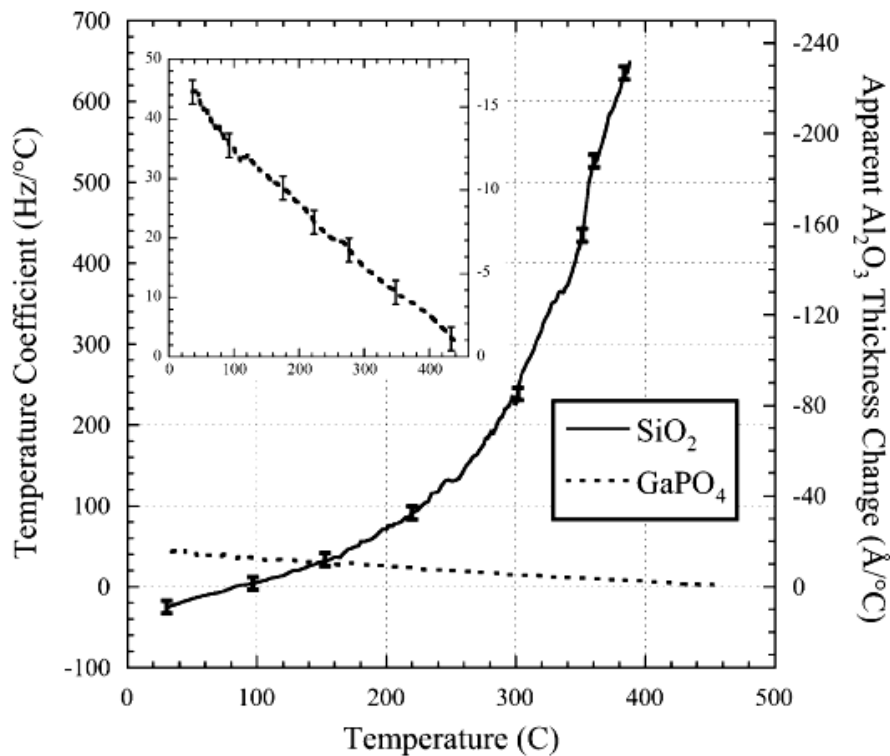


Abbildung 6: Temperaturkoeffizient von Quarz und Galliumphosphat [32].

## 2.5. Der piezoelektrische Resonator

Ein piezoelektrischer Resonator besteht aus einem elastischen Grundkörper welcher zumindest teilweise aus einem piezoelektrischen Material besteht. Dieses Material muss durch eine angelegte Wechselspannung mit passender Frequenz zu einer resonanten Schwingung angeregt werden können. In Abbildung 7 ist ein kontaktierter Schwingquarz zu sehen. Dabei befinden sich die beiden aufgedampften Elektroden an den gegenüberliegenden Oberflächen der Quarzscheibe. Von den Elektrodenflächen aus, gehen die jeweiligen Leitungsbänder zur Seite hin und sind dort mit dünnen Drähten kontaktiert.



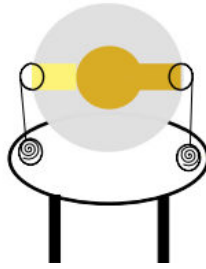


Abbildung 7: Kontaktierter Schwingquarz.

Legt man ein elektrisches Wechselfeld an den Elektroden über die Dicke des Kristalls an, wird über den piezoelektrischen Effekt ein Teil der elektrischen Energie in eine mechanische Scherung umgewandelt. Durch die Scherbewegung entsteht bei der natürlichen Resonanzfrequenz eine stehende Welle im Quarzkristall, dessen Auslenkung an den Oberflächen maximal ist. (Abb.8).

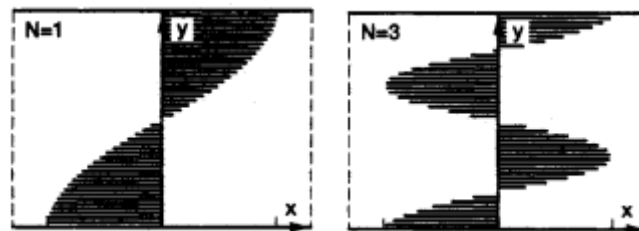


Abbildung 8: Stehende Welle in einem Schwingquarz (natürliche Resonanzfrequenz und 3. Oberton) [15].

Bei höheren Frequenzen können nicht nur die Obertöne der Grundschwingung beobachtet werden, sondern auch Obertöne anderer Schwingungsmoden sowie anharmonische Schwingungen der Grundschwingung. In Abbildung 9 ist ein Frequenzspektrum eines 3,2 MHz AT-Schnittwinkel Quarzes dargestellt. Zusätzlich konnten die Schwingungsformen bei Resonanz mithilfe von Röntgenbeugungsaufnahmen sichtbar gemacht werden. Dabei entsprechen die dunklen Stellen einer großen Auslenkung und die hellen Stellen Knotenebenen [33].

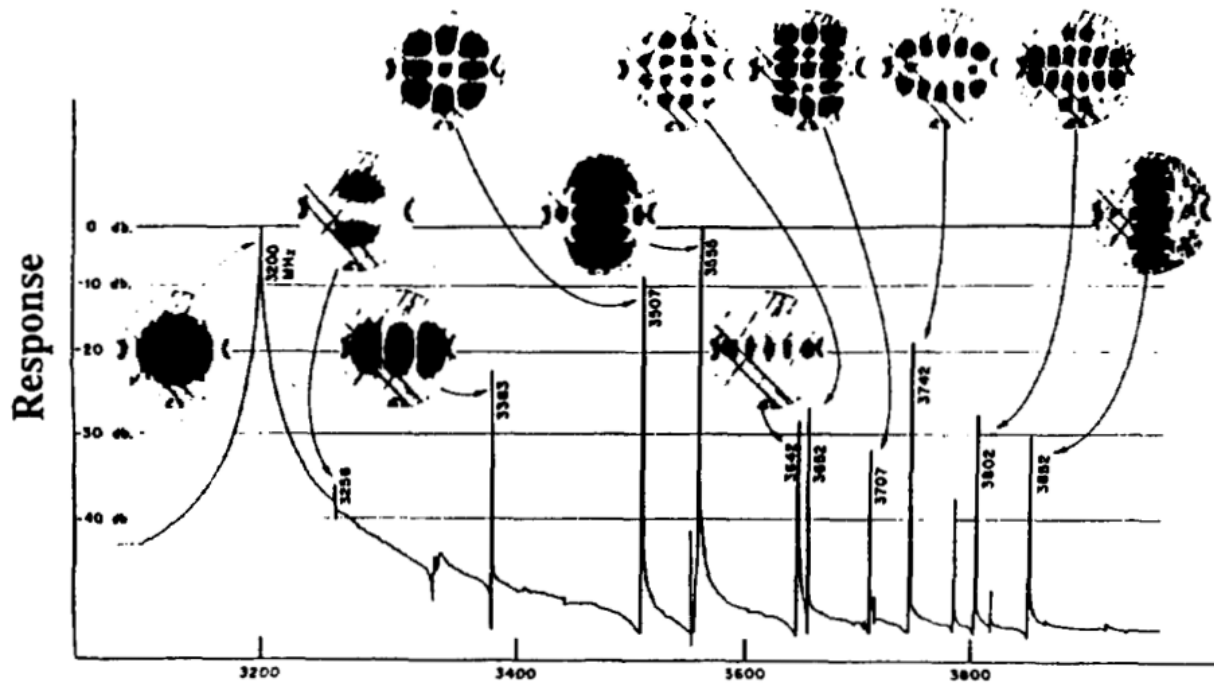


Abbildung 9: Frequenzspektrum eines 3,2 MHz AT-cut Quarzes [33].

## 2.6. Transmission Line Modell (TLM)

Beim *Transmission Line* Modell handelt es sich um eine exakte Beschreibung des mechanischen Verhaltens eines Schwingquarzes.

Für die Beschreibung ist es nötig, folgendende Zusammenhänge zu definieren.

Mechanische Kraft – Elektrische Spannung

Partikelgeschwindigkeit – Elektrischer Strom

Die akustische Impedanz  $Z$  entspricht dem Verhältnis aus ausgeübter Spannung und der Wellenausbreitungsgeschwindigkeit des Mediums.

$$Z = \frac{-T}{v} \quad (2.13)$$

$T$  ... Spannung

$v$  ... Wellenausbreitungsgeschwindigkeit

Betrachtet man eine Scheibe mit dem Durchmesser  $d$  mit den beiden Grenzen  $z_1 = z$  und  $z_2 = z$ , so wird eine Welle, die sich in beide Richtungen ausbreitet an den Grenzen reflektiert (siehe Abb. 10) [29].

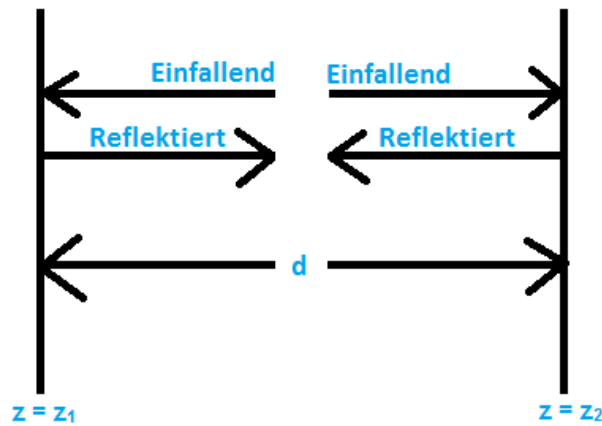


Abbildung 10: Wellenausbreitung in einem akustischen Medium [29].

Die Partikelauslenkung  $u$  und die Partikelgeschwindigkeit an den Grenzen  $z_1$  und  $z_2$  kann durch eine stehende Welle beschrieben werden.

$$u = ae^{-jkz} + be^{jkz} \quad (2.14)$$

$$\dot{u}_1 = v_1 = j\omega(ae^{-jkz_1} + be^{jkz_1}) \quad (2.15)$$

$a, b$  ... Koeffizienten (abhängig vom Impedanzunterschied an den Grenzen)

$k$  ... Kreiswellenzahl (beschreibt die Fortpflanzung der Scherwelle im Quarz)

Durch Lösen der Wellengleichungen erhält man den Zusammenhang zwischen der akustischen Impedanz des Materials, der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Scherwelle im Material und den Kräften an den Oberflächen des Quarzes.

$$F_1 = \frac{Z}{j \sin(kd)}(v_1 - v_2) + jZ \tan\left(\frac{kd}{2}\right)v_1 \quad (2.16)$$

$$F_2 = \frac{Z}{j \sin(kd)}(v_1 - v_2) - jZ \tan\left(\frac{kd}{2}\right)v_2 \quad (2.17)$$

In Abbildung 11 ist das dazugehörige 2-Port-Ersatzschaltbild der akustischen Gleichungen eines nicht piezoelektrischen Mediums dargestellt.  $F_1$  und  $F_2$

repräsentieren dabei die Kräfte, die an den beiden Oberflächen anliegen. Die Elemente mit den akustischen Impedanzen wirken der Wellenausbreitung entgegen. Das Modell präsentiert somit die Abschwächung einer akustischen Welle, welche sich durch ein Medium bewegt [29].

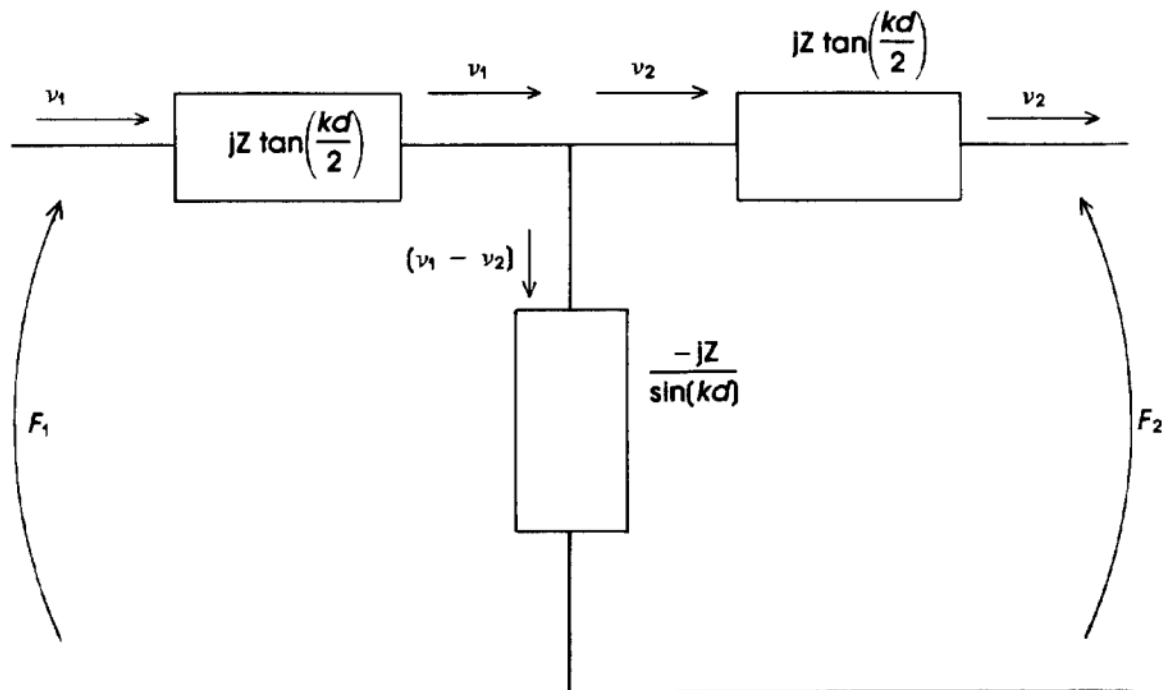


Abbildung 11: 2-Port-Ersatzschaltbild des akustischen Verhaltens eines nicht piezoelektrischen Mediums [29].

Für ein piezoelektrisches Medium ergibt sich ein zusätzlicher elektrischer Term, welcher die Umwandlung von elektrischer Energie in akustische Energie und umgekehrt aufgrund des piezoelektrischen Effekts beschreibt.

$$F_1 = \frac{Z}{j \sin(kd)} (v_1 - v_2) + jZ \tan\left(\frac{kd}{2}\right) v_1 + \frac{Ae}{d} V \quad (2.18)$$

$$F_2 = \frac{Z}{j \sin(kd)} (v_1 - v_2) - jZ \tan\left(\frac{kd}{2}\right) v_2 + \frac{Ae}{d} V \quad (2.19)$$

$e$  ... piezoelektrische Konstante

Das dazugehörige Ersatzschaltbild ist in Abbildung 12 dargestellt. Der Transformator bewerkstelligt die Umwandlung der Energien ineinander. Zwischen Port a-b und c-d wird elektrische Energie mit dem Faktor  $C_0 h = Ae/d$  ( $h = e/\epsilon^s$ ) in akustische Energie

umgewandelt.  $C_0$  entspricht der statischen Kapazität, welche durch die beiden Elektroden und dem Quarz als Dielektrikum gebildet wird. Die elektrische Spannung  $V$  entspricht der angelegten Spannung an den Elektroden des Quarzes [29].

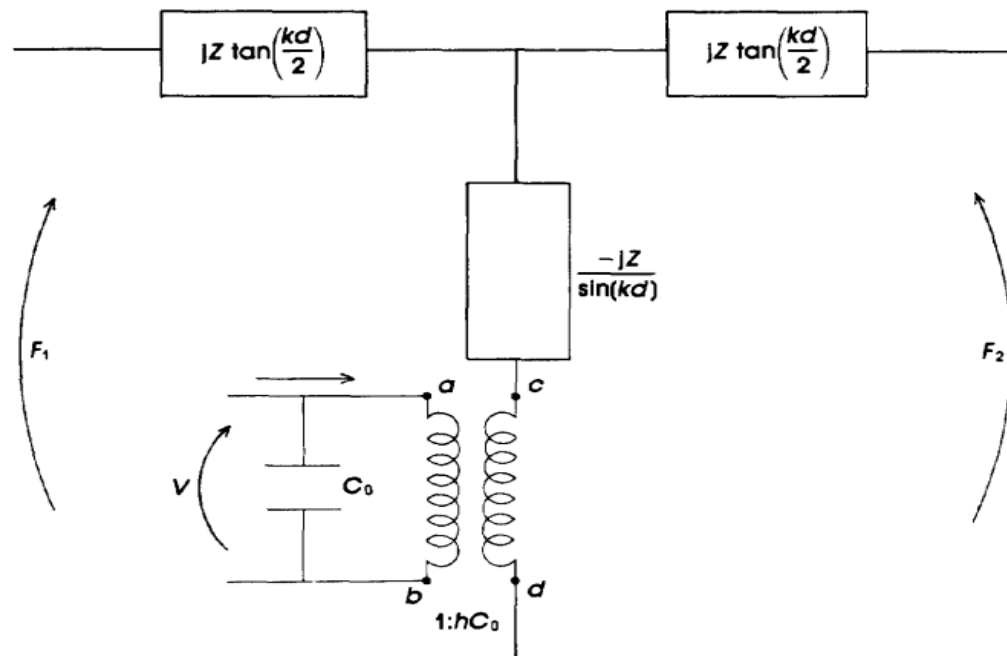


Abbildung 12: 3-Port-Ersatzschaltbild nach Mason eines piezoelektrischen Resonators [29].

### 2.7. Butterworth-Van Dyke (BvD)-Ersatzschaltbild

Butterworth stellte bereits 1914 fest, dass ein durch ein elektrisches Wechselfeld schwingender Draht durch eine serielle Kombination aus einer Spule, einem Kondensator und einem Widerstand beschrieben werden kann [34]. Van Dyke beschrieb 1928 das Verhalten eines piezoelektrischen Quarzresonators durch die serielle Kombination von  $L$ ,  $C$  und  $R$  parallel zu einem statischen Kondensator  $C_0$  [35]. Die einzelnen elektrischen Größen geben dabei das mechanische Verhalten des Resonators in der Nähe der Resonanzfrequenz wieder. Der Quarzresonator selbst stellt durch die aufgedampften Elektroden einen Plattenkondensator mit der Kapazität  $C_0$  dar. Weiters addieren sich Halterungs- und Streukapazitäten zu  $C_0$ . Der Widerstand  $R_1$  des mechanischen Zweigs hängt mit dem Dämpfungsverlust  $r$  der mechanischen Schwingung zusammen. Die Kapazität  $C_1$  ist ein Maß für die Elastizität (reziproke Steifigkeit) des Quarzes und ist mit einer Feder mit Konstante  $k$

gleichzusetzen. Die Induktivität  $L_1$  entspricht der schwingenden Masse  $m$  (siehe Abb. 13) [28].

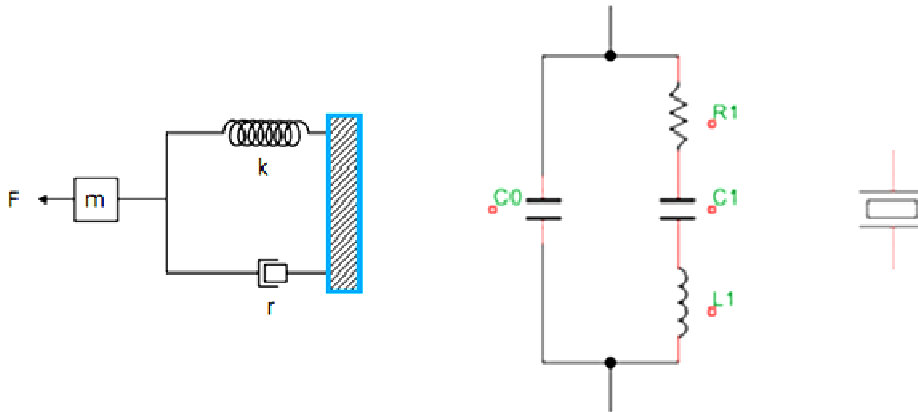


Abbildung 13: Mechanisches (links) und elektrisches Modell (Mitte) des Schwingquarzes und sowie das elektronische Schaltzeichen (rechts).

Die Schwingungsgüte  $Q$  eines Schwingquarzes ist durch die mechanischen Eigenschaften und Abmessungen begrenzt und ist ein Maß für die Frequenzstabilität der Resonanzfrequenz.

$$Q = \frac{1}{\omega C_1 R_1} = \frac{\omega L_1}{R_1} \tag{2. 20}$$

Aus dem Ersatzschaltbild des Quarzresonators ergeben sich zwei Resonanzfrequenzen. Dafür ist es zweckmäßig, die elektrische Impedanz zu formulieren. Der Betrag der Impedanz ist der Scheinwiderstand.

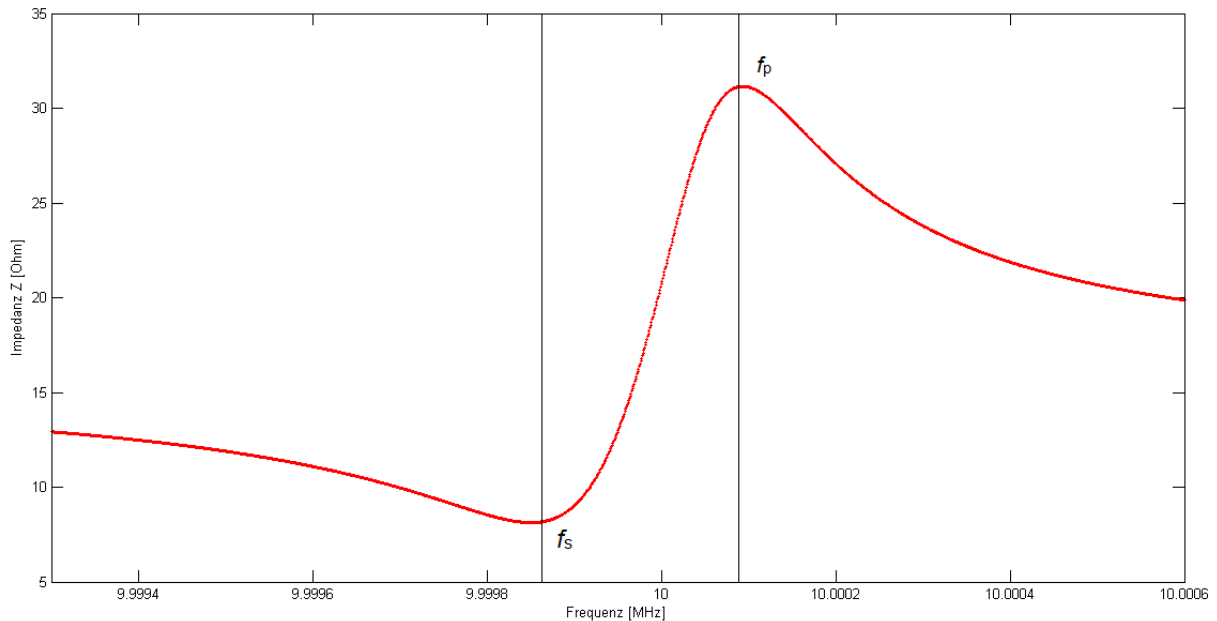
$$Z = R + jX \tag{2. 21}$$

$R$  ... Realteil = Wirkwiderstand

$X$  ... Imaginärteil = Blindwiderstand

Für einen Kondensator und eine Spule ist die Impedanz rein imaginär und man erhält als Blindwiderstand  $jX_L = j\omega L$  bzw.  $jX_C = -j/\omega C$ . In Abbildung 14 ist der typische Verlauf der Impedanz eines Schwingquarzes berechnet aus dem BvD-Schaltbild gegen die Frequenz aufgetragen. Die Resonanzfrequenzen ergeben sich bei  $X_L = X_C$ . Die Impedanz des Quarzes wird bei den beiden Resonanzfrequenzen reell. Die

Serienresonanzfrequenz weist ein Minimum, die Parallelresonanzfrequenz ein Maximum in der Impedanzkurve auf. Dadurch, dass die imaginären Komponenten verschwinden, beträgt auch die Phasenverschiebung  $0^\circ$ .



**Abbildung 14: Impedanzverlauf eines Schwingquarzes. Bei  $f_s$  befindet sich die Serienresonanzfrequenz, welche einem Impedanzminimum entspricht. Bei  $f_p$  befindet sich die Parallelresonanzfrequenz, die einem Impedanzmaximum entspricht. Bei den beiden Resonanzfrequenzen ist  $X_L = X_C$ .**

Die Resonanzfrequenzen können aus dem Imaginärteil der Impedanz des Schaltbildes durch Null setzen des Zählers ( für  $Z = \text{Minimum}$ ) für die Serienresonanz und Null setzen des Nenners ( für  $Z = \text{Maximum}$ ) für die Parallelresonanzfrequenz berechnet werden. Daraus ergeben sich folgende Frequenzen.

Serienresonanzfrequenz:

$$f_s = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1 C_1}} \quad (2.22)$$

Parallellresonanzfrequenz:

$$f_p = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1 \frac{C_1 C_0}{C_1 + C_0}}} \quad (2.23)$$

## 2.8. Erweitertes BvD-Ersatzschaltbild

Befindet sich der Schwingquarz nicht im Vakuum, sondern in Kontakt mit einem anderen Medium, so wirken sich die physikalischen Eigenschaften dieses Mediums auf das Verhalten des Resonators aus. Abbildung 15 gibt den Querschnitt durch einen Schwingquarz wieder, der mit einer Seite in Kontakt mit Luft und mit der gegenüberliegenden Seite in Kontakt mit einer starren Schicht in Kontakt mit einer Flüssigkeit steht. Die aufgedampften Elektroden können vernachlässigt werden. Die starre Schicht wird als fest mit der Oberfläche verbunden angenommen, sodass sie mit dem Quarz mitschwingt. Weiters ist sie im Vergleich zur akustischen Wellenlänge relativ dünn. Durch den Kontakt mit einer Flüssigkeit wird eine gedämpfte Scherwelle in die Flüssigkeit abgegeben. Die Flüssigkeit gilt als semi-infinit, wenn die Dicke des Flüssigkeitsfilms größer ist, als die Abklinglänge der abgegebenen Scherwelle [15].

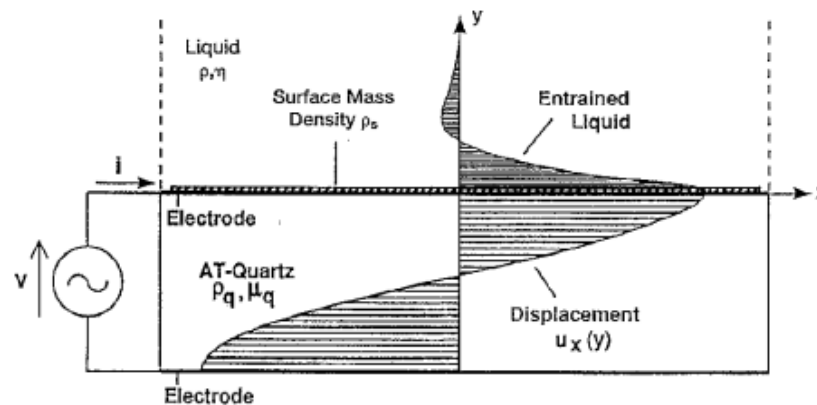


Abbildung 15: Querschnitt eines Schwingquarzes mit einer abgeschiedenen Schicht in Kontakt mit einer Flüssigkeit. Der Quarz wird durch eine angelegte Wechselspannung zum Schwingen mit der Auslenkung  $u_x$  angeregt. Die aufgedampften Elektroden sind im Vergleich zur anhaftenden Schicht zu vernachlässigen. Die physikalischen Eigenschaften des Quarzes werden durch das Schermodul  $\mu_q$  und die Dichte  $\rho_q$  beschrieben. Die der anhaftenden Schicht mit  $\rho_s$  und die der Flüssigkeit durch die Dichte  $\rho$  und die Viskosität  $\eta$ . Sofern die starre anhaftende Schicht dünn ist im Vergleich zur Schichtdicke des Quarzes, kann sie als dessen Erweiterung interpretiert werden. An der Oberfläche wird durch die Scherbewegung ein Flüssigkeitsfilm mitgerissen, der in  $y$ -Richtung durch eine gedämpfte Welle beschrieben werden kann und abhängig von den Eigenschaften der Flüssigkeit ist [17].

Um nun das Verhalten des Resonators beschreiben zu können, müssen die physikalischen Eigenschaften des angrenzenden Mediums als Randbedingungen in die Lösung der akustischen Wellengleichung eingehen. Für einen Quarz mit einer starren Schicht in Kontakt mit einer Flüssigkeit ergeben sich daraus fünf Randbedingungen. An der Grenzfläche fest/flüssig muss der Übergang der Partikelauslenkung und der Scherspannung kontinuierlich verlaufen. Die freie



Oberfläche muss frei von Spannungen sein. Das elektrische Potential an den Oberflächen muss dem angelegten Potential entsprechen. Durch die Berechnung der Wellengleichung erhält man den Ausdruck für die elektrische Impedanz am Port AB (Abb.16) [15].

$$Z_{AB} = Z_e = \frac{1}{j\omega C_0} \left[ 1 - \frac{K^2}{\Phi_q} \frac{2 \tan\left(\frac{\Phi_q}{2}\right) - j\left(\frac{Z_s}{Z_q}\right)}{1 - j\left(\frac{Z_s}{Z_q}\right) \cot(\Phi_q)} \right] \quad (2.24)$$

$\Phi_q$  ... Komplexe Phasenverschiebung über den verlustbehafteten Quarzes

$K^2$  ... Piezoelektrische Kopplungskonstante

$Z_s$  ... Impedanz der Beladung bzw. Oberflächenimpedanz

$Z_q$  ... Bewegungsimpedanz des Quarzes

$$Z_s = \frac{T_{xy}}{v_x} \Big|_{y=0} \quad (2.25)$$

$T_{xy}$  ... Sinusförmiger Scherstress

$v_x$  ... Resultierende Partikelgeschwindigkeit in x-Richtung

Die elektrische Impedanz kann auch durch einen statischen Kondensator parallel zur Bewegungsimpedanz  $Z_m$  des Quarzes aufgrund der mechanischen Bewegung beschreiben werden. Durch Umformung erhält man einen Ausdruck für die mechanische Impedanz des Resonators.

$$Z_m = \frac{1}{j\omega C_0} \left[ \frac{\frac{\Phi_q}{K^2}}{2 \tan\left(\frac{\Phi_q}{2}\right)} - 1 \right] + \frac{\Phi_q \left(\frac{Z_s}{Z_q}\right)}{4K^2 \omega C_0} \left[ 1 - \frac{j\left(\frac{Z_s}{Z_q}\right)}{2 \tan\left(\frac{\Phi_q}{2}\right)} \right]^{-1} \quad (2.26)$$

Der erste Term präsentiert die Bewegungsimpedanz des ungestörten Quarzes. Bei Frequenzen um den Bereich der mechanischen Resonanz des Resonators entspricht die Phasenverschiebung  $\phi \cong N\pi$  ( $N=1,3,5,\dots$ ) und man erhält als Vereinfachung die Komponenten des BvD-Schaltbildes [16].

$$Z_m(\text{Quarz}) = \frac{1}{j\omega C_0} \left[ \frac{\frac{\Phi_q}{K^2}}{2 \tan\left(\frac{\Phi_q}{2}\right)} - 1 \right] \approx R_1 + j\omega L_1 + \frac{1}{j\omega C_1} \quad (2.27)$$

Ist die Oberflächenimpedanz der Beladung klein im Vergleich zur Bewegungsimpedanz des Quarzes und befinden sich die Frequenzen im Bereich der mechanischen Impedanz, ergibt sich eine Abweichung vom TLM von weniger als 3% [17].

Der zweite Term gibt die Impedanz der Beladung an der Oberfläche wieder. In der Nähe der mechanischen Resonanz erhält man wieder als Vereinfachung für die Oberflächenimpedanz den Beitrag der Beladung zum ungestörten Quarz.

$$Z_m(\text{Beladung}) = \frac{\Phi_q \left(\frac{Z_s}{Z_q}\right)}{4K^2 \omega C_0} \left[ 1 - \frac{j \left(\frac{Z_s}{Z_q}\right)}{2 \tan\left(\frac{\Phi_q}{2}\right)} \right]^{-1} \approx \frac{N\pi}{4K^2 \omega_s C_0} \left(\frac{Z_s}{Z_q}\right) = R_2 + jX_2 \quad (2.28)$$

$\omega_s$  ... Serienresonanzfrequenz ( $\omega_s = 2\pi f_s \approx \omega$ )

$R_2$  ... Realteil der Oberflächenimpedanz der Beladung

$X_2$  ... Imaginärteil der Oberflächenimpedanz der Beladung ( $X_2 = \omega L_2$ )

Somit ergibt sich ein Ausdruck für die mechanische Impedanz des Quarzresonators aus dem durch die Messung rein elektrischer Größen  $Z_m$  extrahiert werden kann [16].

$$Z_m = (R_1 + R_2) + j\omega(L_1 + L_2) + \left(\frac{1}{j\omega C_1}\right) \quad (2.29)$$

Durch umformen erhält man schlussendlich den Ausdruck für die elektrische Impedanz des Resonators ausgedrückt durch das mechanische Verhalten [22].

$$Z_e = R + j\omega L = \frac{2\omega L_q}{\pi\sqrt{\mu_q \rho_q}} Z_m \quad (2.30)$$

$$L_q = \frac{h_q^3 \rho_q}{8A_{\text{Elektrode}} e_q^2} \quad (2.31)$$

In Abbildung 16 links ist das 3-Port-Ersatzschaltbild nach Mason von Abbildung 12 wiedergegeben. Der Einfluss eines Mediums auf die mechanische Impedanz durch Kontakt mit dem Resonator kann durch einen zusätzlichen Term im Schaltbild wiedergegeben werden. Die linke Seite ist unbeladen, daher ist  $Z_s = 0$ . Die rechte Seite des akustischen Zweigs steht in Kontakt mit dem angrenzenden Medium.

Die beiden akustischen *Ports*, welche die beiden Elektrodenoberflächen darstellen, sind über Transmissionslinien verbunden. Die Transmissionslinien repräsentieren die Phasenverschiebung und den Verlust einer akustischen Welle, die sich durch einen Quarz mit der Dicke  $h$  bewegt. Der Transformator (1:N') beschreibt wie bereits erwähnt, die elektromechanische Kopplung zwischen dem mechanischen *Port* CD und dem elektrischen *Port* AB bzw. der mechanischen Scherbewegung und der angelegten elektrischen Spannung. Abbildung 16 rechts gibt das erweiterte BvD-Schaltbild wieder. Die zusätzliche Oberflächenimpedanz  $Z_m$  kann durch die Addition eines zusätzlichen Widerstands und einer zusätzlichen Induktivität ausgedrückt werden [16].

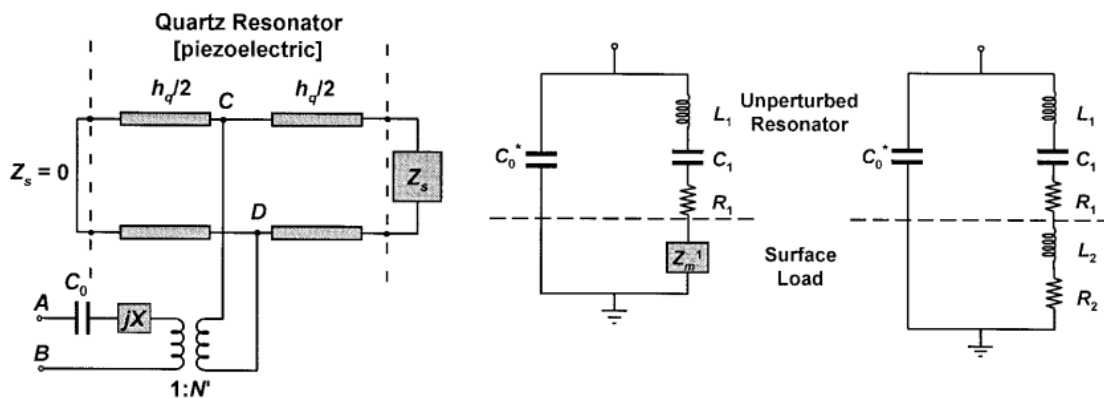


Abbildung 16: Ersatzschaltbild nach Mason (TLM, links) und erweitertes BvD-Ersatzschaltbild (rechts) [16].

## 2.9. Beladung mit einer idealen Masse

Eine ideale Masse ist im Vergleich zur Quarzdicke sehr dünn, starr und homogen über die Elektrodenfläche verteilt, sodass eine akustische Welle bei der Wanderung durch diese keine Phasenverschiebung erfährt. Die starre Schicht kann somit als Erweiterung des Quarzes gesehen werden und bewegt sich daher synchron mit dem Quarz. Der Einfluss auf die Oberflächenimpedanz ist durch die Schichtdicke  $h_s$  und die Dichte  $\rho_{s,Dichte}$  der idealen Schicht gegeben. Zusammengefasst erhält man die Masse pro Fläche, welche mit  $\rho_s$  bezeichnet wird [16].

$$Z_s = j\omega\rho_s$$

(2.32)

$$\rho_s = h_s \rho_{s,Dichte} = m_s / A_{Elektrode} \quad (2.33)$$

Durch Einsetzen in den Ausdruck für die mechanische Impedanz erhält man für  $R_2$  gleich Null.

$$R_2 = 0 \quad (2.34)$$

$$X_2 = \omega L_2 = \frac{N\pi}{4K^2 \omega_s C_0} \frac{\omega \rho_s}{Z_q} \quad (2.35)$$

Da eine starre Masse nur Einfluss auf den Imaginärteil  $\omega L_2 (= X_{L2})$  hat, wird die akustische Energie gespeichert und es findet keine Dissipation statt. Durch Umformen erhält man den Ausdruck für die elektrische Impedanz in Übereinstimmung mit der Sauerbrey-Gleichung, welche die Änderung der Resonanzfrequenz mit der Änderung der Masse auf der Oberfläche wiedergibt [16].

$$Z_e = X_{L2} = \frac{2\omega L_q}{\pi \sqrt{\mu_q \rho_q}} \frac{\omega m_s}{A_{Elektrode}} \quad (2.36)$$

## 2.10. Kontakt mit einer Flüssigkeit

Befindet sich die Oberfläche in Kontakt mit einer Flüssigkeit, so wird der Teil der Nahe der Oberfläche ist, durch die Scherbewegung des Quarzes mitgerissen. Dadurch wird ein Teil der akustischen Energie in die angrenzende Flüssigkeit abgegeben. Im Falle einer newtonschen Flüssigkeit hängt die Oberflächenimpedanz von  $\rho_l$  und  $\eta_l$  also der Dichte und der Viskosität der angrenzenden Flüssigkeit ab.

$$Z_s = \sqrt{(\omega \rho_l \eta_l / 2)} * (1 + j) \quad (2.37)$$

Durch Einsetzen in den Ausdruck der mechanischen Impedanz ergibt sich, dass sich in einer Flüssigkeit  $R$  und  $L$  zu gleichen Teilen ändern.

$$R_2 = X_{L2} = \frac{N\pi}{4K^2 \omega_s C_0 Z_q} \left( \frac{\omega \rho_l \eta_l}{2} \right)^{1/2} \quad (2.38)$$

Bzw.

$$R_2 = X_{L2} = \frac{2\omega L_q}{\pi\sqrt{\mu_q\rho_q}} \left(\frac{\omega\rho_l\eta_l}{2}\right)^{1/2} \quad (2.39)$$

Die Änderung im Imaginärteil resultiert dabei aus dem Anteil der mitgerissenen Flüssigkeit. Die Änderung des Realteils resultiert aus der gedämpften akustischen Welle, die in die Flüssigkeit abgegeben wird. Die Gleichung wird auch als Kanazawa-Brückenstein-Gleichung bezeichnet [16].

### 2.11. Kombination einer idealen Masse und einer Flüssigkeit

Durch den additiven Charakter der Oberflächenimpedanzen kann ein Resonator mit einer starren Schicht in Kontakt mit einer Flüssigkeit durch die Kombination der einzelnen Beiträge zur elektrischen Impedanz beschrieben werden (Abb. 15).

$$Z_e = R_2 + (X_{L2} + X_{L3}) = \frac{2\omega L_q}{\pi\sqrt{\mu_q\rho_q}} \left[ \frac{\omega m_s}{A_{\text{Elektrode}}} + \left(\frac{\omega\rho_l\eta_l}{2}\right)^{1/2} \right] \quad (2.40)$$

Daraus ergibt sich, dass allein durch die Messung der Frequenz nicht zwischen abgeschiedener Masse und der Änderung der rheologischen Eigenschaften der Flüssigkeit unterscheiden werden kann. Jedoch durch Messung von  $R$  und  $L$  ist es durch Subtraktion von  $R$  von der Summe von  $X_L$  möglich, die Masseänderung zu untersuchen. Dabei wird die gemessene Masse um den Beitrag der mitgerissenen Flüssigkeit bereinigt [23].

### 2.12. Beladung durch eine viskoelastische Schicht

Wird die Oberfläche mit einer viskoelastischen Schicht beladen, muss man zwischen zwei Fällen unterscheiden. Im ersten Fall ist die Filmdicke geringer als die Abklinglänge der akustischen Welle im Medium. Dadurch wird die akustische Welle an der Oberfläche der viskoelastischen Schicht reflektiert. Während die akustische Welle das Medium durchquert, finden ein Energieverlust und eine Phasenverschiebung statt (Abb.17 links). Die Scherbewegung der viskoelastischen

Schicht hängt vom komplexen Schubmodul  $G$  und der Dichte  $\rho_f$  ab. Der komplexe Schubmodul kann in einen Realteil  $G'$ , den Speichermodul und einen Imaginärteil  $G''$ , den Verlustmodul, zerlegt werden.

$$Z_s = (G\rho_f)^{1/2} \tanh(\gamma h_f) \quad (2.41)$$

$$\gamma = j\omega(\rho_f/G)^{1/2} \quad (2.42)$$

$\gamma$  ... Komplexe Wellenausbreitungskonstante

$h_f$  ... Filmdicke

Da es nur in wenigen Fällen möglich ist, die Oberflächenimpedanz in  $R$  und  $L$  zu zerlegen, wird ein akustisch dicker Film als eine einfache komplexe Impedanz behandelt. Im TLM wird ein akustisch dicker Film mit einer zusätzlichen Transmissionslinie beschrieben (siehe Abb.17 rechts) [16].

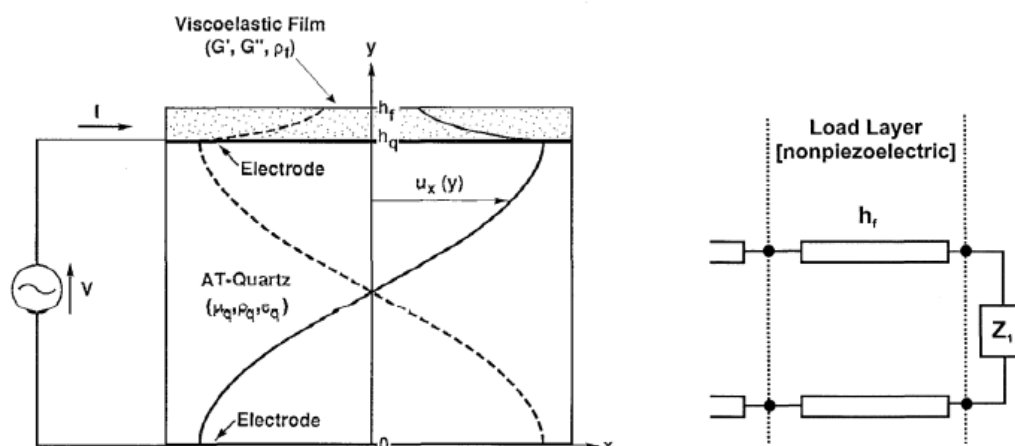


Abbildung 17: Quarzresonator mit einer viskoelastischen Schicht (links). Die viskoelastische Schicht ist dünner als die Abklinglänge der akustischen Wellenlänge. Die Welle wird daher an der Grenzfläche mit Luft reflektiert. Rechts ist die Darstellung der viskoelastischen Schicht im TLM [17].

Im Falle, dass die viskoelastische Schicht semi-infinit ist, also dicker als die Abklinglänge der akustischen Welle, ist die Impedanz nur mehr vom komplexen Schubmodul und der Dichte der Schicht abhängig.

$$Z_s = (G\rho_f)^{1/2} \quad (2.43)$$

In diesem Fall ist es wieder möglich, den Beitrag der Schicht in R und L zu zerlegen. Im Anhang 1 befindet sich eine Tabelle mit möglichen Beladungen und deren Beiträge zur Oberflächenimpedanz sowie Kombinationen [16].

### 2.13. Transferfunktionsmethode

Die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Messung der elektrischen Impedanz eines Quarzresonators beruht auf der Messung der Transferfunktion eines elektrischen Schaltkreises. Dabei wird durch einen Schwingkreis eine sinusförmige Wechselspannung im Frequenzbereich der Resonanz erzeugt. Der Schwingquarz bildet zusammen mit einem Messkondensator  $C_m$  einen komplexen Spannungsteiler. Die Transferfunktion wird aus dem Verhältnis von  $V_{out}$  zu  $V_{in}$  erhalten. Zusätzlich wurde ein weiterer Kondensator  $C_k$  verwendet, welcher die Quarzmikrowaage und den Potentiostat/Galvanostat elektrisch entkoppelt (Abb.18) [22, 36].

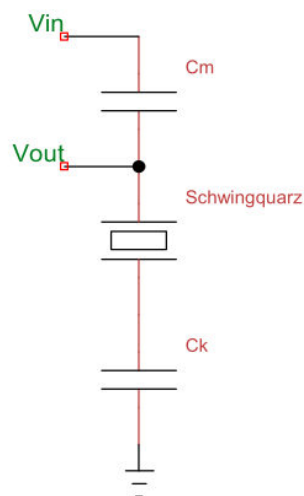


Abbildung 18: Elektrisches Schaltbild des komplexen Spannungsteilers [36].

Die Transferfunktion kann aus dem Schaltbild abgeleitet werden. Durch das ohmsche Gesetz erhält man die beiden Ausdrücke für  $V_{in}$  und  $V_{out}$ .

$$V_{in} = I * (Z_{C_m} + Z_q + Z_{C_k}) \quad (2.44)$$

$$V_{out} = I * (Z_q + Z_{C_k}) \quad (2.45)$$

Die Impedanzen des Messkondensators und des Entkoppelungskondensators entsprechen  $-j/(\omega C_m)$  bzw.  $-j/(\omega C_k)$  und hängen somit von der Frequenz und der Kapazität ab. Die Impedanz des Quarzes kann aus seinem Schaltbild abgeleitet werden, und entspricht der Serienschaltung eines Widerstands  $R$ , einer Induktivität  $L$  und eines Kondensator  $C$  parallel zu einem weiteren Kondensator  $C_0$ .

$$Z_q = \frac{\frac{L}{C_0} - \frac{jR}{\omega C_0} - \frac{1}{\omega^2 C C_0}}{R + j\left(\omega L - \frac{1}{\omega C_0} - \frac{1}{\omega C}\right)} \quad (2.46)$$

$$Z_{C_m} = -\frac{j}{\omega C_m} \quad (2.47)$$

$$Z_{C_k} = -\frac{j}{\omega C_k} \quad (2.48)$$

Nun kann durch Einsetzen der einzelnen Impedanzen und Bildung des Verhältnisses zwischen  $V_{in}$  und  $V_{out}$  die Transferfunktion gebildet werden.

$$\frac{V_{in}}{V_{out}} = \frac{Z_{C_m} + Z_q + Z_{C_k}}{Z_q + Z_{C_k}} \quad (2.49)$$

Der Betrag der Transferfunktion entspricht:  $\left|\frac{V_{out}}{V_{in}}\right| = \sqrt{\Re^2 + \Im^2}$ .

$$\left|\frac{V_{out}}{V_{in}}\right| = \frac{\sqrt{\left(\omega L - \frac{1}{\omega C} + \frac{\omega C_0 L}{C_k} - \frac{1}{\omega C_k} - \frac{C_0}{\omega C C_k}\right)^2 + \left(R + \frac{R C_0}{C_k}\right)^2}}{\sqrt{\left(\omega L - \frac{1}{\omega C} + \frac{\omega C_0 L}{C_k} - \frac{1}{\omega C_k} - \frac{C_0}{\omega C C_k} + \frac{\omega L C_0}{C_m} - \frac{1}{\omega C_m} - \frac{C_0}{\omega C C_m}\right)^2 + \left(R + \frac{R C_0}{C_m} + \frac{R C_0}{C_k}\right)^2}} \quad (2.50)$$

Da die Frequenz vorgegeben ist, und  $V_{out}$  bzw.  $V_{in}$  gemessen werden, können durch das Fitten der Werte zur obigen Funktion die Variablen des BvD-Ersatzschaltbildes berechnet werden.

Durch die Messung der Impedanz ist es nicht nötig, dass der Quarzkristall permanent in Schwingung ist. Dadurch wird es möglich, hochviskose Flüssigkeiten, welche die Schwingung des Quarzes zu sehr dämpfen würden, zu untersuchen. Wie später im experimentellen Teil gezeigt wird, kann durch das verwendete Setup eine



Transferfunktion in nur 10 ms gemessen werden, was die Untersuchung der Änderungen der Eigenschaften während der Metallabscheidung nahezu in Echtzeit erlaubt [36].



### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1. Elektronischer Schaltplan der Quarzmikrowaage

Das Herzstück der elektrochemischen Quarzmikrowaage besteht aus einem Schwingkreis, der es erlaubt den Quarzkristall im Bereich seiner resonanten Schwingung anzuregen und es zugleich ermöglicht, die Impedanz der beiden Kanäle  $V_{in}$  und  $V_{out}$  zu messen. Im nachfolgenden Teil soll kurz auf den Schaltplan der EQCM eingegangen und die einzelnen Komponenten beschrieben werden. Der komplette Schaltplan der Quarzmikrowaage befindet sich im Anhang.

##### 3.1.1. Schwingkreis und Frequenzmessung

Die Frequenz des Schwingkreises kann durch eine angelegte Steuerspannung geregelt werden. Der Eingang der Steuerspannung ist in Abbildung 19 unter *V-Control* zu finden. Die Steuerspannung ist eine Spannungsrampe zwischen 0 bis 10 Volt und wird durch eine Datenerfassungskarte von LabVIEW erzeugt und ausgegeben (Kapitel 3.3.). Die frequenzbestimmenden Bauteile sind  $C6$ ,  $C7$ ,  $C9$ ,  $C10$ ,  $C11$ ,  $D1$ ,  $D3$ , und  $L2$ .  $D1$  und  $D3$  sind Kapazitätsdioden. Durch die angelegte Steuerspannung verändert sich die Kapazität und somit auch die Frequenz des Schwingkreises. Der Trimmkondensator  $C10$  ermöglicht das Ziehen der Frequenz zu einem niedrigeren Frequenzbereich. Der Operationsverstärker entkoppelt den Oszillatorschaltkreis vom Schwingquarz und vom Triggerausgang für die Frequenzmessung, welche am Ausgang *F-Count* abgegriffen wird.

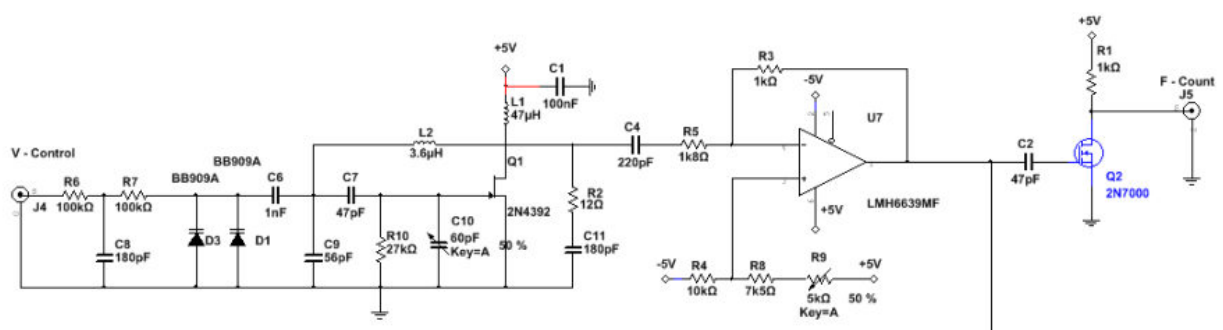


Abbildung 19: Schwingkreis der EQCM.

Das Triggersignal wird durch die Amplitude der sinusförmigen Wechselspannung des Oszillators generiert indem der Transistor ab einem bestimmten Pegel durchschaltet.

### 3.1.2. Quarzeingang und die Ausgänge $V_{in}$ bzw. $V_{out}$

Bei „Crystal in“ in Abbildung 20 wird der Quarzkristall eingesetzt. Die beiden Ausgänge „ADC Out 1“ und „ADC out 2“ sind die beiden Ausgänge  $V_{in}$  und  $V_{out}$  (Abb.18).  $C17$  ist der Messkondensator und bildet mit dem Quarzkristall den komplexen Spannungsteiler. Das mithilfe des spannungskontrollierten Oszillators generierte Frequenzspektrum regt nun den Schwingquarz an. Im Bereich nahe der Resonanz dominiert der mechanische Arm des Quarzes und die Impedanz ändert sich (Abb.14). Durch die Änderung des komplexen Widerstandes ändert sich auch die Spannungsamplitude. Das Signal wird nun über die beiden Gleichrichterschaltungen gleichgerichtet und kann an den entsprechenden Ausgängen abgegriffen werden. Die Operationsverstärker dienen auch hier wieder zur Entkopplung des Quarzes von den beiden Gleichrichterschaltungen.

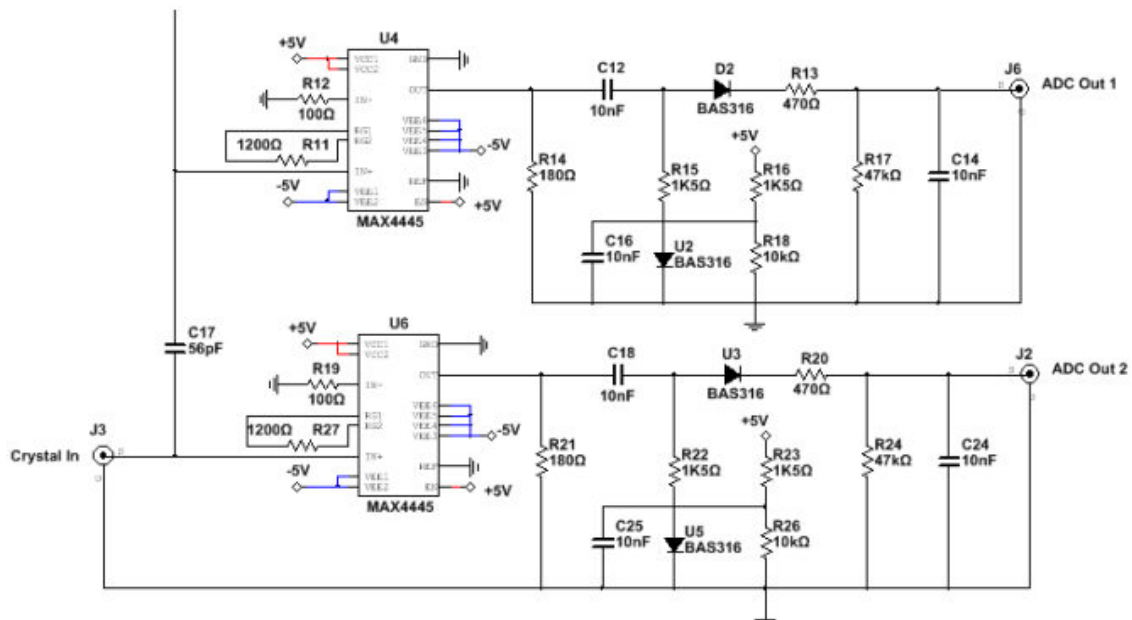


Abbildung 20: Quarzeingang und  $V_{in}$  bzw.  $V_{out}$ .

In Abbildung 21 ist das generierte Signal des Oszillatorschaltkreises, welches am Quarzeingang anliegt, sowie das Triggersignal für die Frequenzmessung dargestellt.

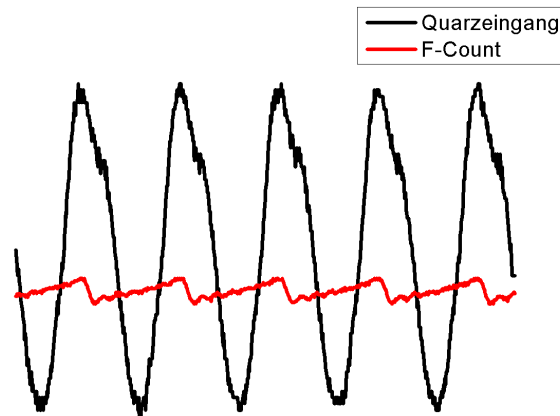


Abbildung 21: Signal am Quarzeingang und am Triggerausgang.

In Abbildung 22 ist ein kompletter Satz gemessener und generierter Signale (Steuerspannung, Frequenz,  $V_{in}$  und  $V_{out}$ ) dargestellt. Der Quarz befindet sich dabei in Kontakt mit einer Zuckerlösung.

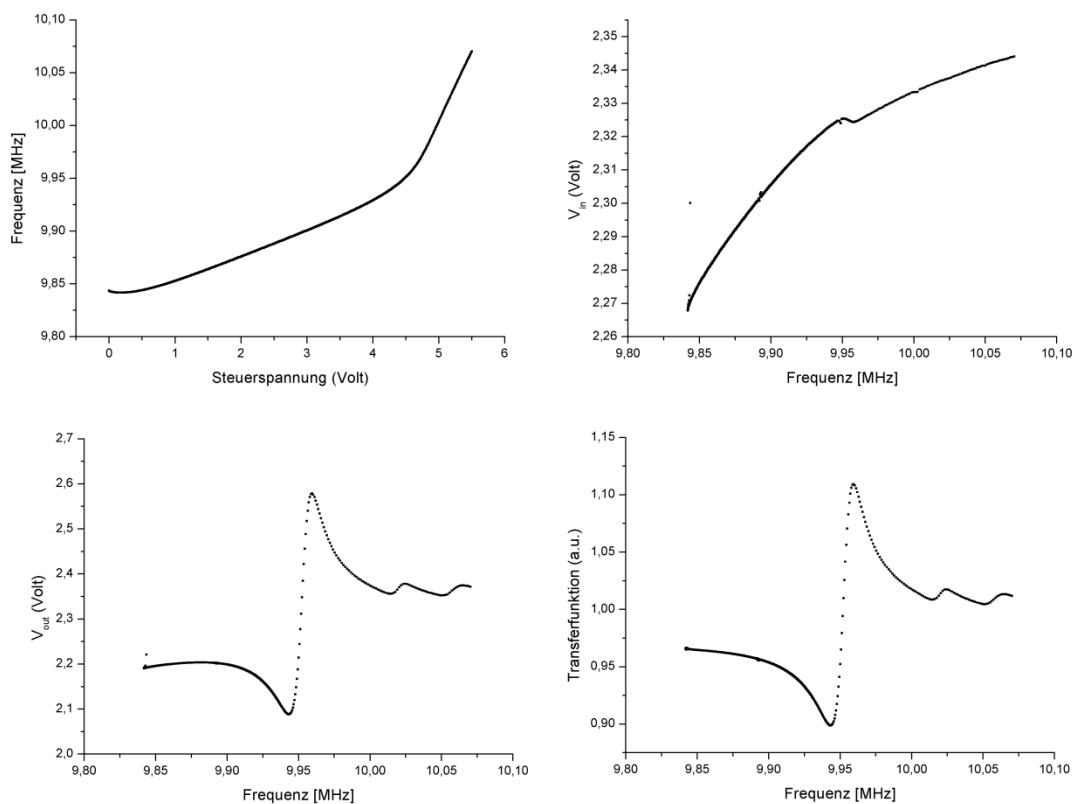


Abbildung 22: Messung aller Ein- und Ausgänge der EQCM in Kontakt mit einer Zuckerlösung.

Oben links ist die gemessene Frequenz gegen die angelegte Steuerspannung aufgetragen. Durch die nicht-linearen elektronischen Bauteile ist der Verlauf exponentiell mit verschiedenen Steigungen. Da jedoch vor der eigentlichen Messung das komplette Frequenzspektrum im Bereich der Resonanz gemessen wird, wird die Nichtlinearität berücksichtigt. Rechts oben bzw. links unten befinden sich die Messsignale von  $V_{in}$  und  $V_{out}$ , aufgetragen gegen die gemessene Frequenz. Rechts unten befindet sich die dazugehörige Transferfunktion. Das Frequenzspektrum beträgt ungefähr 300 kHz. Bei den beiden kleinen Amplituden nach der Resonanzfrequenz handelt es sich wahrscheinlich um antisymmetrische Schwingungsformen oder um Obertöne anderer Schwingungsmodi des Quarzes. Da zur Auswertung der Transferfunktion nur ein Bereich von etwa 100 kHz benötigt wird, fließen diese nicht in die Auswertung ein und haben daher keinen störenden Einfluss auf die Ergebnisse.

### **3.1.3. Kombination der EQCM mit einem Potentiostaten/Galvanostaten**

Um die Quarzmikrowaage für elektrochemische Untersuchungsmethoden wie die Cyclovoltammetrie oder Chronoamperometrie verwenden zu können, ist es nötig, eine der Elektroden des Quarzes als Arbeitselektrode zu verwenden. Der kontaktierte Quarz wird in eine Messzelle so eingebaut, dass die Elektrode an der Oberseite als Arbeitselektrode für den Potentiostaten/Galvanostaten dient. Die Arbeitselektrode liegt über einen Entkopplungskondensator  $C_k$  mit einer Kapazität von 39 pF auf Masse (Abb.23).

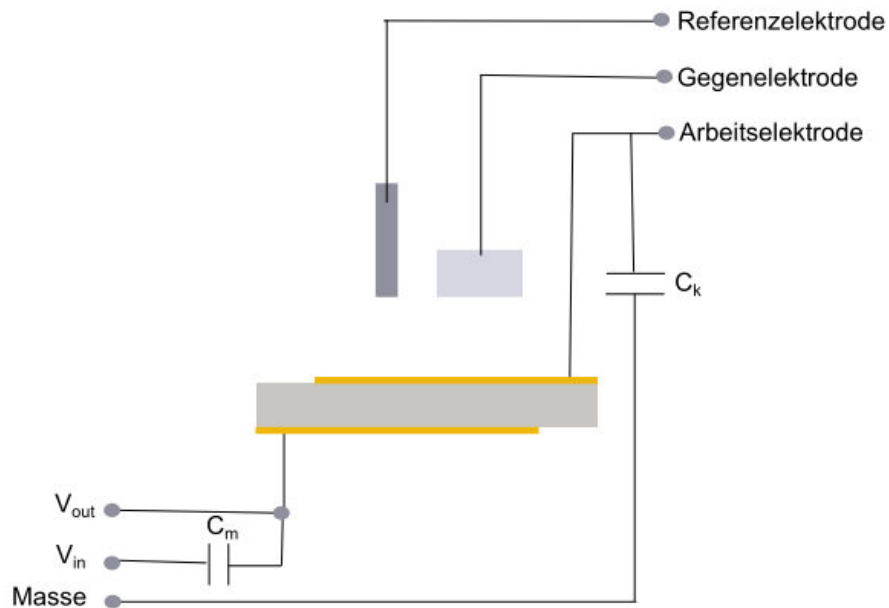


Abbildung 23: Setup der EQCM für elektrochemische Untersuchungen [37].

In Abbildung 24 ist die technische Umsetzung des Verbindungsstücks zwischen EQCM und Potentiostat/Galvanostat abgebildet. An der oberen Bananenbuchse kann der Arbeitselektrodenanschluss des Potentiostaten/Galvanostaten angeschlossen werden. Die Oberseite des Quarzes ist wie bereits erwähnt mit dem Potentiostaten/Galvanostaten verbunden und über den Entkopplungskondensator auf Masse gelegt. Der Leitungsdraht des BNC-Kabels (Koaxialkabel) verbindet den Oszillatorschaltkreis mit dem Schwingquarz.



Abbildung 24: Verbindungsteil zwischen EQCM und Potentiostat/Galvanostat (links) und Schwingquarz mit Steckkontakten (rechts).

### 3.2. Die Messzelle und der Quarzkristall

Als Messzelle für die Quarzmikrowaage sowie die Kombination mit elektrochemischen Untersuchungsmethoden wurde eine hauseigene Messzelle konstruiert. Bei den Quarzkristallen handelt es sich um kommerziell erhältliche Schwingquarze der Firma International Crystal Manufacturing Co Inc. mit Sitz in Oklahoma City, USA. Bei den Kristallen, die in dieser Arbeit verwendet werden, handelt es sich um spezielle Schwingquarze, welche auf einer Seite mit Gold und auf der anderen Seite mit mikrokristallinem Kohlenstoff beschichtet sind (Abb.25).

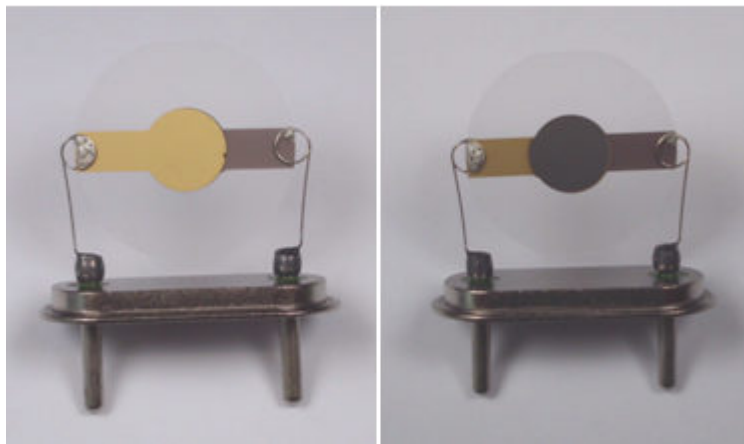


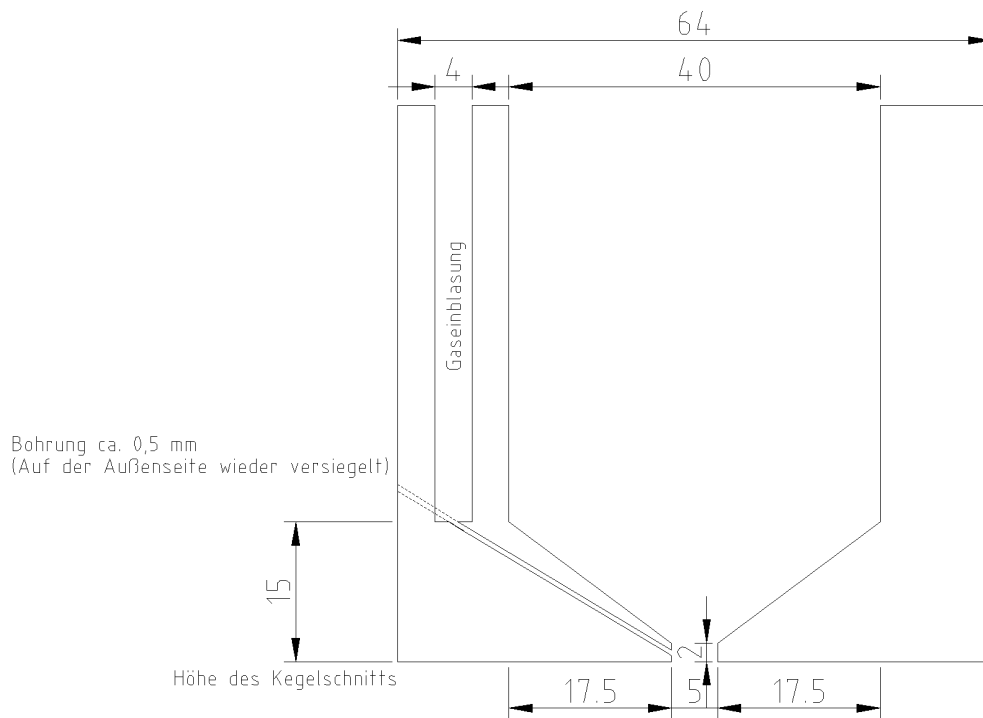
Abbildung 25: 10 MHz AT-geschnittener Quarzkristall mit Gold bzw. Kohlenstoffelektrode (International Crystal Manufacturing ICM, Oklahoma).

Die Kristalle werden bei der Herstellung aus einem  $\alpha$ -Quarz-Einkristall im AT-Schnittwinkel herausgeschnitten und besitzen eine Grundfrequenz von 10 MHz und eine daraus berechnete Dicke von 0,166 mm. Danach wird über eine Maske eine Schicht Titan (100 Å) und darauf das Elektrodenmaterial Gold bzw. Kohlenstoff (je 1000 Å) aufgebracht. Der Durchmesser des blanken Quarzes beträgt 0,538“ ( $\approx 1,367$  cm). Der Durchmesser der Elektroden 0,201“ ( $\approx 0,511$  cm). Die kreisförmigen Elektroden sind dabei über einen schmalen beschichteten Steg an der äußeren Seite verdrahtet (engl.: *bonded*) und mit dem Gehäuse bzw. den Steckkontakten verbunden. Aus dem Durchmesser der Elektroden ergibt sich für die kreisförmige Elektrode ( $A = r^2\pi$ ) eine Fläche von 0,2047 cm<sup>2</sup>. Da ein Teil des beschichteten Stegs dem Elektrolyten exponiert ist, muss die Fläche ebenfalls zur elektroaktiven Fläche addiert werden. Aus den Abmessungen ( $b = 2$ mm,  $l = 1$ mm) ergibt sich eine



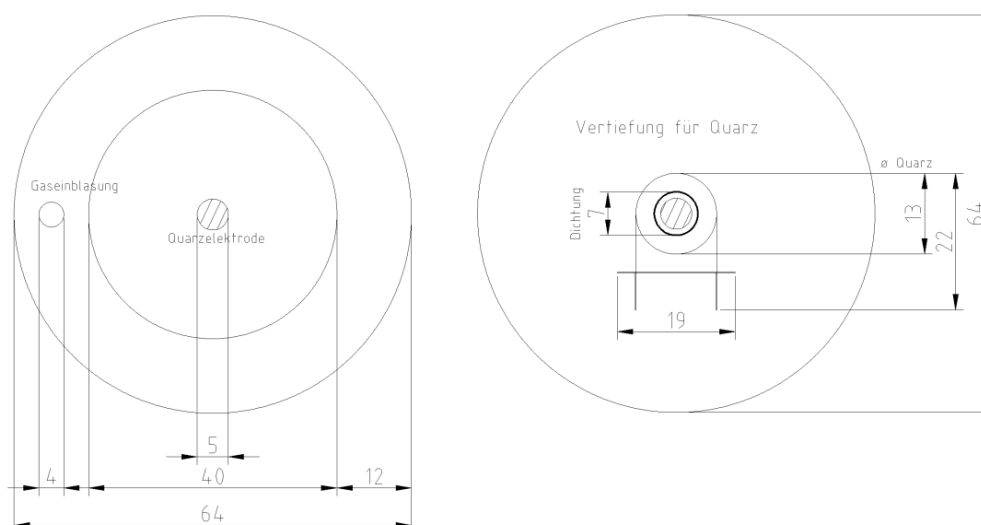
zusätzliche Fläche von ungefähr  $0,02 \text{ cm}^2$ . Insgesamt besitzt ein Schwingquarz daher eine elektroaktive Oberfläche von  $0,225 \text{ cm}^2$ .

Die Messzelle ist in Detailskizzen in Abbildung 26-28 dargestellt. Als Material für die Messzelle wurde Tetrafluorethylen/Perfluoralkoxy/Vinylether-Copolymer (PFA, Ahlborn Kunststoffe) gewählt, da es gegenüber normalen Polytetrafluorethylen eine bessere Chemikalienstabilität und einen geringeren Wärmeausdehnungskoeffizient besitzt. Die sehr gute Chemikalienbeständigkeit ist auch bei hohen Temperaturen gegeben (siehe Materialeigenschaften GoodFellow). Als Material für die Dichtungsringe wurde ein Perfluorkautschuk (FFKM, Höfert) gewählt da durch die vollständige Fluorierung die Chemikalienbeständigkeit ebenfalls sehr gut ist. Der Temperaturanwendungsbereich liegt zwischen  $-15^\circ\text{C}$  und  $260^\circ\text{C}$  [38]. In Abbildung 26 ist die Messzelle durch einen Längsschnitt dargestellt. Die Zelle ist zylinderförmig und hat einen Durchmesser von 64 mm. Der Innenraum hat einen Durchmesser von 40 mm und verjüngt sich zu einem Kegelstumpf mit einem etwas größeren Durchmesser als die Quarzelektrode. Den Abschluss der Messzelle bildet der Quarz, welcher durch einen O-Ring an die Zelle angepresst wird, damit der Boden der Messzelle abgedichtet ist. Der O-Ring befindet sich dabei in einem Abstand von ungefähr 1 mm von der Quarzelektrode, um keine zusätzliche Spannung auf den Kristall im Bereich der Elektroden auszuüben. Aus den Abmessungen ergibt sich ein maximales Fassungsvermögen von ungefähr  $50 \text{ cm}^3$ . Für normale QCM-Messungen genügen jedoch Volumina zwischen  $1\text{-}2 \text{ cm}^3$ . In Kombination mit elektrochemischen Methoden werden etwas größere Volumina benötigt, da die Referenzelektrode und die Gegenelektrode in den Elektrolyten eintauchen müssen. In der Regel reicht ein Volumen von  $10 \text{ cm}^3$  aus. Seitlich im Mantel befindet sich eine zusätzliche Bohrung, welche über eine Bohrung kleineren Durchmessers zum Bereich der Elektrodenoberfläche führt. Diese kann als Gaseinblasung genutzt werden. Zum Temperieren des Elektrolyts existiert ein Glaszylinder mit Ein- und Auslass, der dem Durchmesser des Innendurchmessers der Zelle entspricht.



**Abbildung 26: Längsschnitt durch die Messzelle.**

In Abbildung 27 ist die Messzelle von oben (links) und von unten (rechts) abgebildet. Bei einem Blick von oben kann man den eingesetzten Quarzkristall bzw. die Elektrodenfläche erkennen. An der Unterseite der Zelle befindet sich eine Aushöhlung für den Quarz. Das Gegenstück, die Bodenplatte ist in Abbildung 28 dargestellt. Die Bodenplatte besitzt ebenfalls eine Aushöhlung für den Quarz. Der Quarzkristall wird zwischen den beiden Teilen mit einem O-Ring an der Oberseite und einem O-Ring an der Unterseite in die Messzelle eingesetzt.



**Abbildung 27: Detailskizze der Messzelle: links von oben, rechts von unten.**

Zum Verbinden der Bodenplatte und der Messzelle sind im Mantel der Zelle Bohrungen mit geschnittenen Gewinden. Die Bodenplatte besitzt Durchbohrungen und einen Führungsstift zum einfachen Verbinden der beiden Teile. Bodenplatte und Messzelle können so miteinander verschraubt werden.

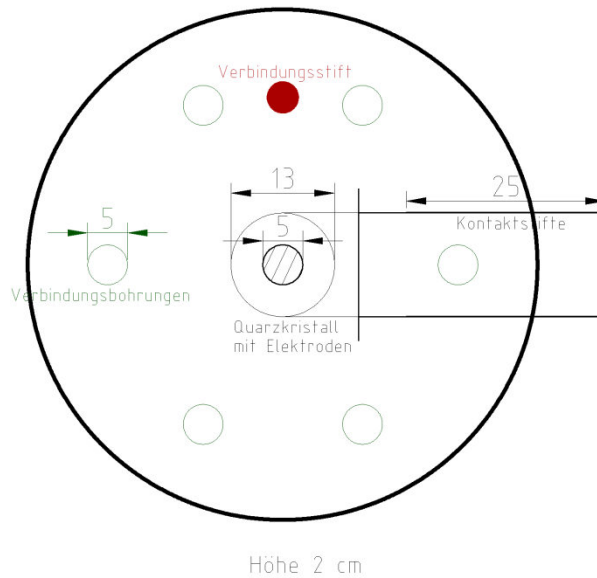


Abbildung 28: Bodenplatte der Messzelle.

In der Abbildungen 29 ist die Messzelle abgebildet. Zwischen den beiden O-Ringen wird der Schwingquarz eingesetzt und die Zelle zusammenschraubt.

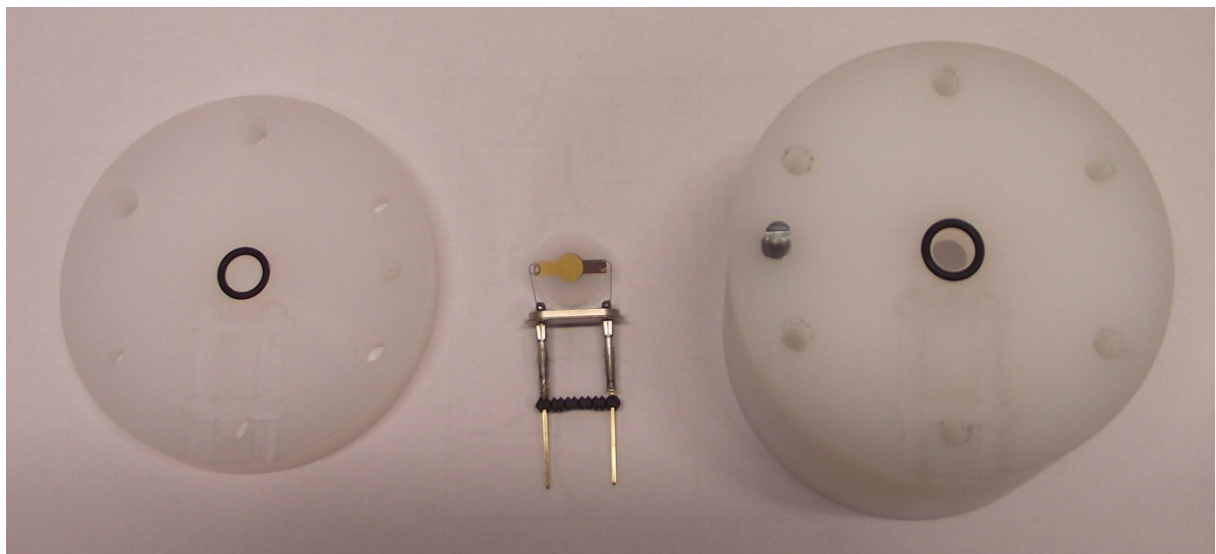


Abbildung 29: Komponenten der Messzelle.

In Abbildung 30 ist die vollständig zusammengesetzte und messbereite Zelle dargestellt. Links mit der Temperiereinheit und rechts mit Blick von oben auf die Elektrodenfläche des Quarzes. Die Kontaktstifte des Quarzes können nun einfach und schnell mit dem Verbindungsteil (Abb.24) verbunden werden.

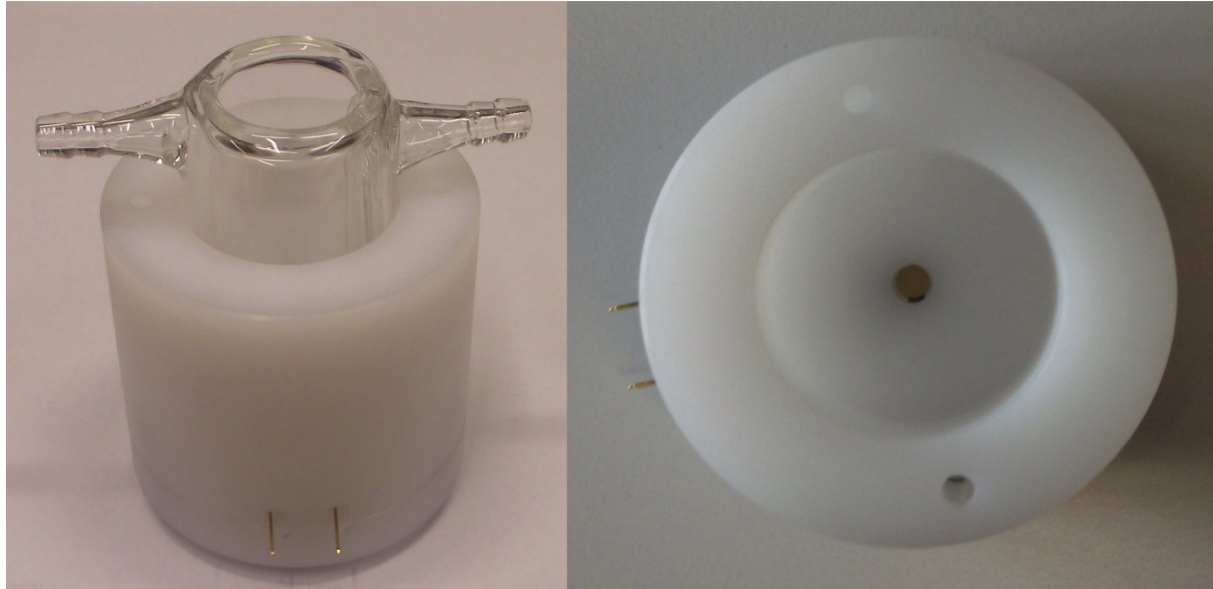


Abbildung 30: Betriebsbereite Messzelle mit Temperiereinheit.

### 3.3. Ansteuerung der Quarzmikrowaage - LabVIEW

Die Ansteuerung bzw. die Betriebssoftware der EQCM wurde mithilfe der grafischen Programmiersprache „G“ in LabVIEW (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench) der Firma National Instruments geschrieben. Befehle werden in dieser Programmiersprache nicht textbasierend sondern in Form von Funktionsblöcken wiedergegeben. Durch den intuitiven Aufbau ist diese Programmiersprache sehr benutzerfreundlich und erlaubt Einsteigern schnell und einfach individuelle Programme zu schreiben. LabVIEW ist speziell für die Kommunikation mit Messgeräten und zur Erfassung und Auswertung von Messdaten ausgelegt. In LabVIEW geschriebene Programme werden Virtual Instruments, kurz VI's genannt. Ein VI besteht aus dem Blockdiagramm, welches den Quellcode bzw. die Funktionsblöcke enthält. Die Funktionsblöcke sind dabei untereinander mit Drähten verbunden. Der Datenfluss verläuft in LabVIEW von links nach rechts. Die zweite Ebene eines VI ist sein Frontpanel bzw. die eigentliche Benutzeroberfläche [39].

Im nachfolgenden Teil wird die Ansteuerung und die Bedienung der Betriebssoftware beschrieben. Zur Übersichtlichkeit wurden die einzelnen Funktionsteile des Programms herausgehoben. Für die Blockdiagramme des vollständigen Datenflusses siehe Anhang.

Bei der verwendeten Datenerfassungskarte von NI handelt es sich um das Modell NI 6052E. Für die leichtere Bedienung wurde zusätzlich eine Anschlussbox, BNC-2090, verwendet. Die Datenerfassungskarte besitzt 16 analoge Kanäle für die Signalerfassung und zwei analoge Kanäle für die Datenausgabe. Die Kanäle für die Signalerfassung wurden in dieser Arbeit nicht als einzelne Datenleitungen (single-ended), sondern im differenziellen Modus benutzt. Bei der differenziellen oder auch symmetrischen Signalübertragung wird das Signal über zwei Datenleitungen übertragen. Dabei wird in einem Kanal das eigentliche Signal, im anderen das negierte Signal übertragen. Dadurch, dass sich die äußeren Einflüsse auf beide Leitungen auswirken, kann durch anschließende Differenzbildung der Einfluss eliminiert werden. Zugleich erreicht man eine Verdopplung der Signalstärke, was zu einem besseren Signal-Rausch-Verhältnis führt. Nachteil dieser Signalübertragung ist, dass nur die Hälfte der Kanäle zur Verfügung stehen. Die Datenkarte besitzt zwei Counter-Eingänge zur Frequenzmessung. Dabei liegt jedem dieser Counter eine Zeitbasis von 20 MHz zugrunde. Zur Frequenzmessung von einem Signal von 10 MHz muss die Abtastrate mindestens 20 MHz, entsprechend dem Nyquist-Shannon-Abtasttheorem, haben. Um dies zu erreichen, können die beiden Counter softwaretechnisch kombiniert werden. Der Countereingang für die Frequenzmessung ist in der Anschlussbox intern auf den Kanal „PF18“ (*Programmable Function Input*) gelegt und kann direkt mit dem Ausgang des *F-Count* verbunden werden. Für die Generierung der Spannungsrampe wurde der Kanal „ao0“ benutzt. Zur Datenerfassung wurden die Kanäle „ai0“, „ai1“, „ai2“, „ai3“ für die Signale (in gleicher Reihenfolge)  $V_{in}$ ,  $V_{out}$ ,  $E_{\text{Potentiostat}}$  und  $I_{\text{Potentiostat}}$  benutzt. Die Datenkarte erlaubt für die Übertragung und die Erfassung einen Spannungsbereich von +/- 10 Volt. Die maximale Datenrate im analogen Betrieb ist mit 333 kSamples/s limitiert. In dieser Arbeit wird mit einer Datenrate von 50 kS/s gearbeitet. Dies erlaubt es, ein Frequenzspektrum von 300 kHz mit 500 Datenpunkten in nur 10 ms ( $500 \text{ S}/50 \text{ kSs}^{-1}$ ) zu messen. Das heißt, dass eine komplette Transferfunktion in nur 10 ms gemessen werden kann.

In Abbildung 31 ist das Blockdiagramm für die Frequenzmessung dargestellt. Der Programmcode befindet sich in einer FOR-Schleife. Die Wiederholungen dieser Schleife entspricht der Anzahl der Datenpunkte im Frequenzvektor und daher auch der Anzahl der Datenpunkte der späteren Transferfunktion. Der Startpunkt entspricht dem Startwert der Steuerspannung. Durch ein Schieberegister läuft der Code von links nach rechts ab und beginnt wieder vorne mit dem letzten Wert der Spannung, bis die vorgegebenen Wiederholungen der FOR-Schleife abgearbeitet sind. Bei jeder Spannungsabstufung wird die Frequenz gemessen. Der generierte Frequenzvektor wird danach als lokale Variable gespeichert. Der untere Teil entspricht der Speicherung des Frequenzvektors. Dabei wird die Computerzeit ausgelesen und als Zeitstempel in den Namen der Messung gespeichert. Der Frequenzvektor selbst wird als Text-Datei gespeichert und kann so einfach für den Datenfit in MATLAB geladen werden.

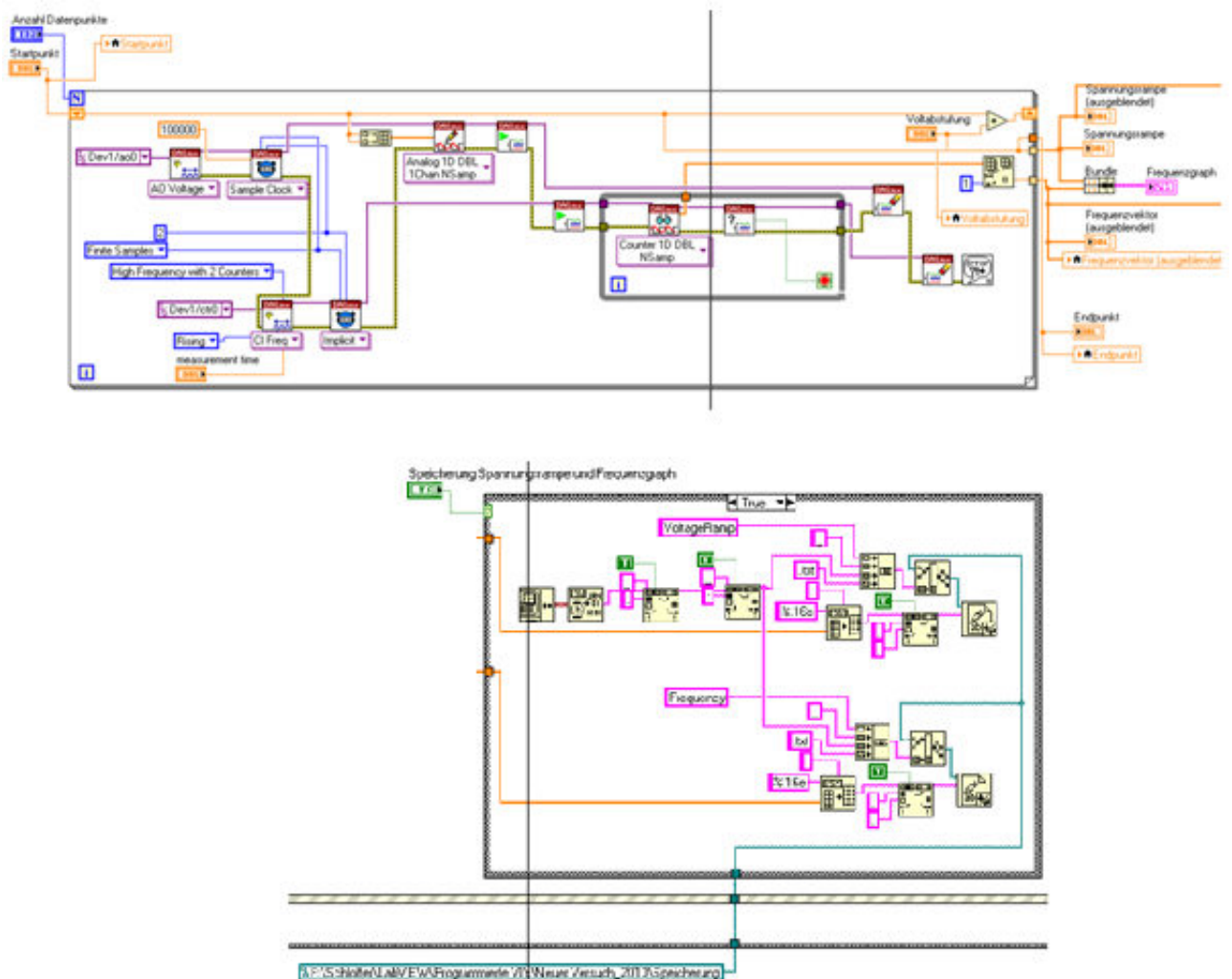


Abbildung 31: Blockdiagramm der Frequenzmessung und Speicherung des Frequenzvektors.

Im Frontpanel (Abb. 32) sieht man nun die Benutzeroberfläche der Frequenzmessung. Als Eingabeparameter müssen die Anzahl der Datenpunkte, die Voltabstufung und der Startpunkt gewählt werden. Daraus ergibt sich dann automatisch der Endpunkt. Für die Frequenzmessung muss noch die Messzeit gewählt werden. Um eine Auflösung von einem Hertz zu erreichen, wird bei jedem Datenpunkt eine Messzeit von etwas mehr als eine Sekunde benötigt. Der Vorteil dieser Vorgehensweise gegenüber einer permanenten Frequenzmessung ist, dass hier nur einmal vor jeder Messung die Frequenzkurve aufgenommen werden muss. Danach wird der Frequenzvektor als lokale Variable weitergegeben. Da sich die Frequenz des Schwingkreises nicht ändert bzw. durch Temperaturschwankungen nur geringfügig ändert, ist die Frequenzstabilität über einen kurzen Zeitraum gegeben. Der große rote Knopf startet den entsprechenden Programmablauf der Frequenzmessung. Optional kann der Frequenzvektor in einer Textdatei gespeichert werden. Visualisiert werden einerseits die ausgegebene Spannungsrampe und die gemessene Frequenz, aufgetragen gegen die Steuerspannung. Durch die Nichtlinearität der Frequenzkurve genügt es nicht, eine Zweipunktmessung der Frequenz durchzuführen.

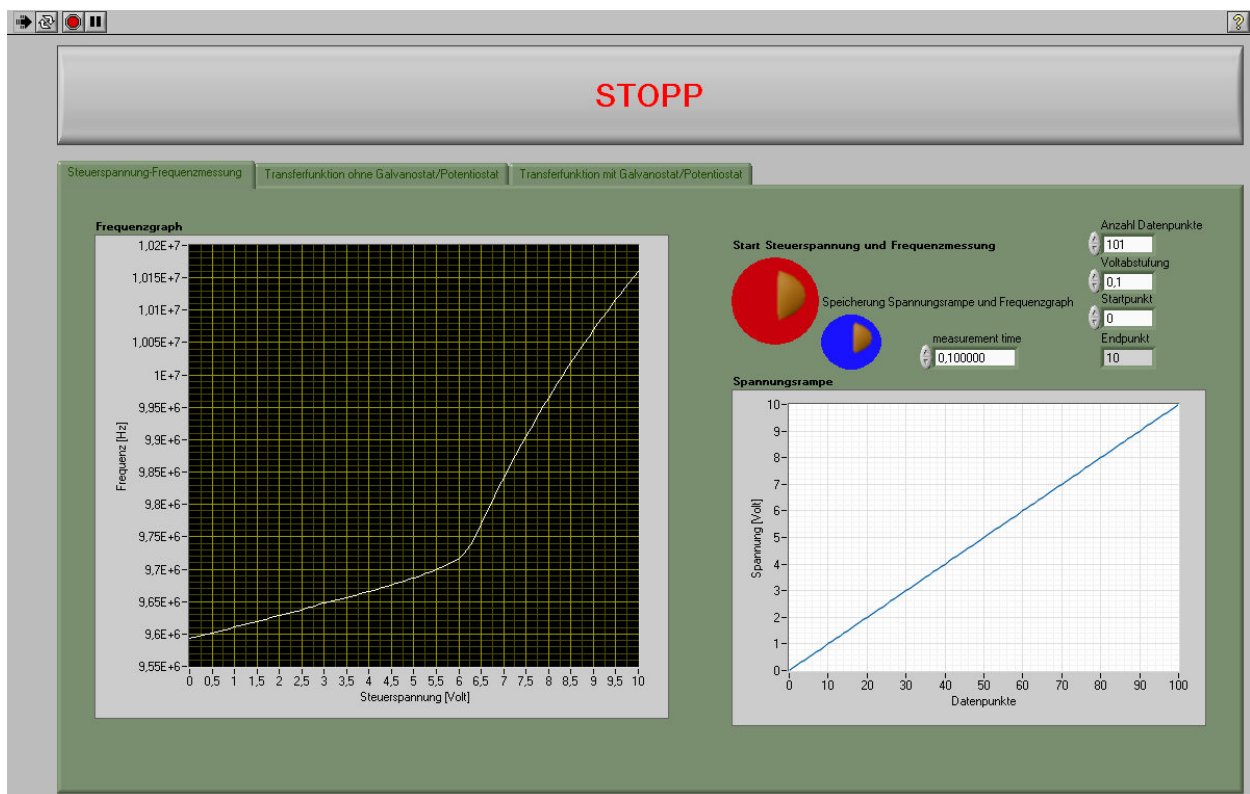


Abbildung 32: Frontpanel der Spannungsrampe und Frequenzmessung.

Ist nun der Frequenzbereich um den Resonanzbereich des Quarzes positioniert, können die entsprechenden Transferfunktionen aufgenommen werden. Mithilfe einer Registerkarte kann zwischen der Messung der Transferfunktion mit und ohne Kombination des Potentiostaten/Galvanostaten gewählt werden. Hier wird nur auf den ersten Punkt also die Kombination mit dem Potentiostat/Galvanostat eingegangen da dadurch zusätzlich die beiden Kanäle  $E_{\text{Potentiostat}}$  und  $I_{\text{Potentiostat}}$  bei der Datenerfassung und der Speicherung berücksichtigt werden. In der Abbildung 33 ist das Blockdiagramm der Datenerfassung wiedergegeben. Im oberen Teil wird die Spannungsrampe für die Steuerung der Frequenzbandbreite des Oszillators generiert. Die einzelnen Eingangswerte sind dabei bereits aus der Frequenzmessung als lokale Variablen weitergegeben worden. Die Spannungsrampe wird hier etwas anders generiert, indem man die Datenpunkte wählen kann, die pro Spannungsabstufung generiert werden sollen. Dadurch können die einzelnen Spannungsplateaus einer Transferfunktion gemittelt und das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert werden. Es vergrößert sich dabei natürlich die Anzahl der Datenpunkte der Transferfunktion multiplikativ mit der Anzahl der Datenpunkte pro Plateau. Die generierte Spannungsrampe wird nun über den Kanal „ao0“ ausgegeben. Anschließend werden die Daten der analogen Eingänge „ai0“, „ai1“, „ai2“ und „ai3“ aus dem Speicher (Buffer) der Datenkarte ausgelesen. Wichtig ist dabei, dass vor der Datenausgabe die Datenerfassung bereit ist und dass die *SampleClock* der Datenerfassung die der Datenausgabe entspricht, sodass keine zeitlichen Diskrepanzen entstehen oder sogar Messdaten verloren gehen.

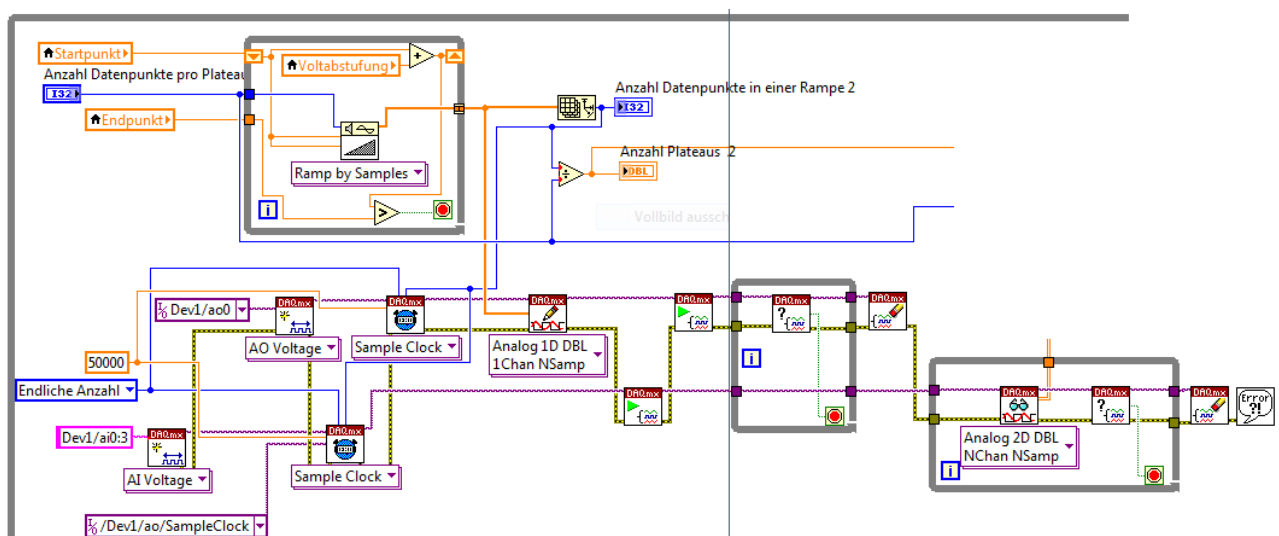


Abbildung 33: Blockdiagramm der Datenerfassung der Transferfunktionsmessung.



In Abbildung 34 werden die ausgelesenen Messdaten in die jeweiligen Arrays geschrieben. Die Werte der Plateaus von  $V_{in}$  und  $V_{out}$  werden zuvor noch gemittelt. Anschließend wird die Division von  $V_{out}$  und  $V_{in}$  durchgeführt. Da die Kanäle „ai2“ und „ai3“ die des Potentiostaten entsprechen, wird je nur ein Punkt pro Transferfunktion benötigt. Daher werden die aufgezeichneten Daten einfach gemittelt. Anschließend werden die Daten wieder abgespeichert (Abb.35). Bei der Speicherung wird anders als bei der Frequenzmessung kein Zeitstempel verwendet, sondern eine Datei erstellt, in die die gemessenen Transferfunktionen kontinuierlich geschrieben werden können. Bei Beendigung der Speicherung wird die Datei geschlossen. Bei erneutem Start muss die alte Datei entfernt werden, da sie sonst überschrieben werden würde.

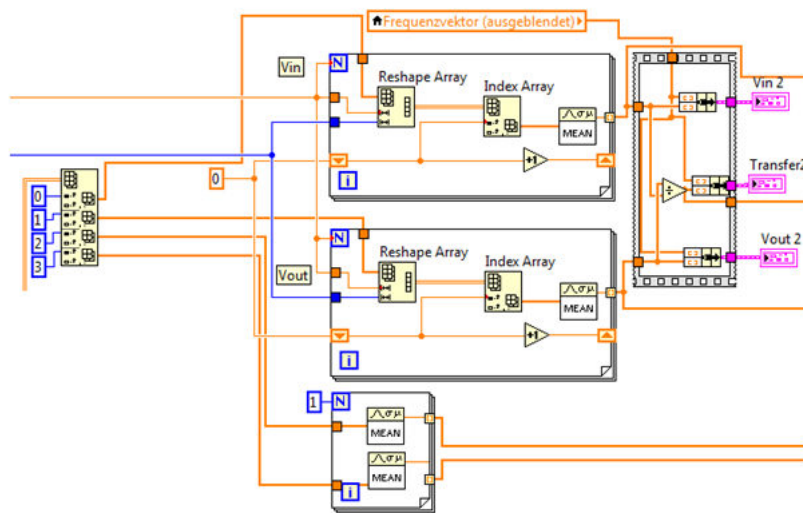


Abbildung 34: Blockdiagramm der Datenverarbeitung der Transferfunktionsmessung.

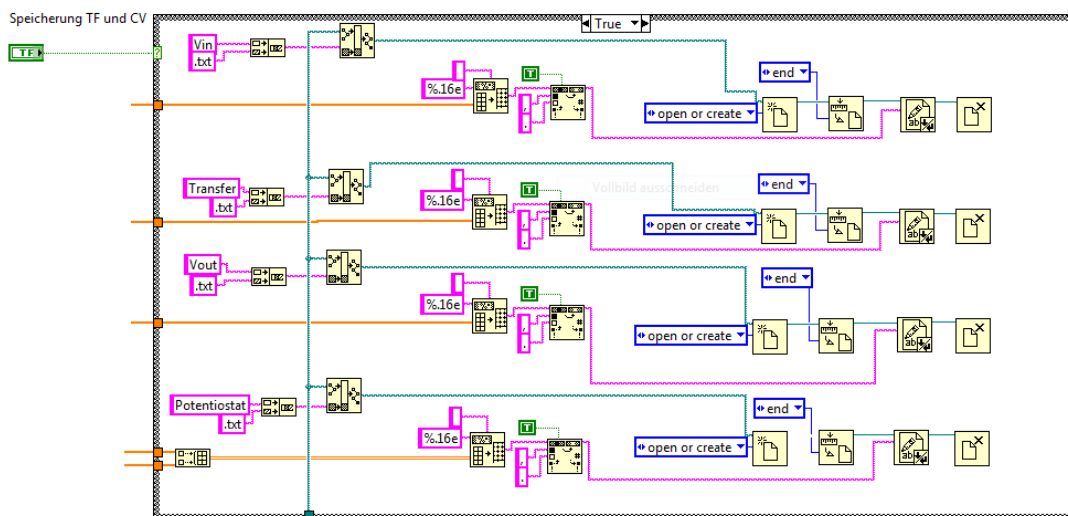


Abbildung 35: Blockdiagramm der Datenspeicherung der Transferfunktionsmessung.

Im Frontpanel (Abb. 36) der Transferfunktionsmessung gibt es wieder einen Startknopf für die Messung und einen optionalen Speicherbutton. Als Eingabe kann nur die Anzahl der Datenpunkte pro Spannungsplateau gewählt werden, da alle anderen Parameter zuvor in der Frequenzmessung festgelegt wurden. Zusätzlich werden die Anzahl der Plateaus und die resultierenden Datenpunkte einer Transferfunktion wiedergegeben. Dargestellt sind weiters noch die Kanäle  $V_{in}$  und  $V_{out}$  bzw. die resultierende Transferfunktion gegen die gemessene Frequenz.



Abbildung 36: Frontpanel der Transferfunktionsmessung.

Das vollständige Setup der EQCM-Messung ist in Abbildung 37 und 38 wiedergegeben. Die Software LabVIEW läuft auf einen gewöhnlichen Standrechner. Die Datenerfassungskarte ist über einen PCI-Steckplatz mit dem PC verbunden. Die Datenkarte wird über einen speziellen Konnektor von NI mit der Anschlussbox verbunden. Die EQCM wird über ein Labornetzteil (Thurlby Thandar Instruments, TTi) mit 5 Volt Betriebsspannung versorgt. Die Ein- und Ausgänge der EQCM sind wie bereits beschrieben mit der Anschlussbox verbunden. Der Quarz ist in die Messzelle eingebaut und über das Verbindungsteil mit der EQCM verbunden.

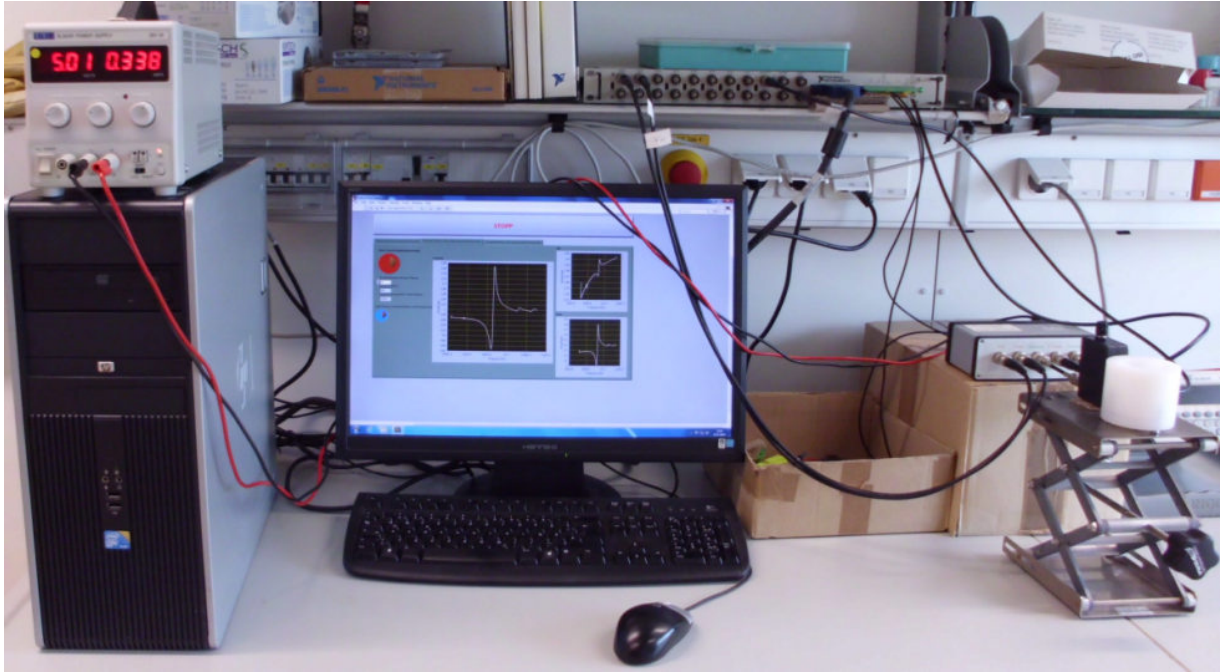


Abbildung 37: Setup für eine EQCM-Messung.

Für die Untersuchung in Kombination mit dem Potentiostaten/Galvanostaten wurde eine Dreielektrodenanordnung verwendet (Abb.38), welche im Detail im Kapitel 3.4 beschrieben wird.

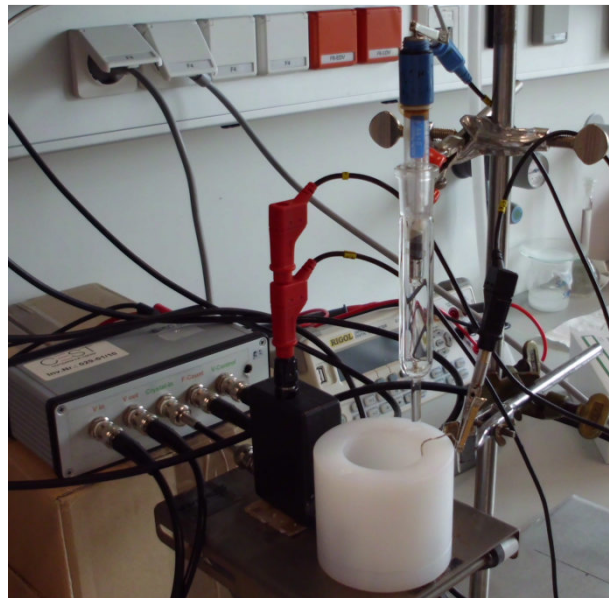


Abbildung 38: Setup für eine EQCM-Messung in Kombination mit der cyclischen Voltammetrie.

### 3.4. Simulation und Auswertung der Daten - Matlab

MATLAB (MATrix LABoratory) ist eine Software der Firma The MathWorks Inc. und ist eine Hochsprache zur numerischen Lösung von Problemen. Aufgrund dieser Eigenschaft wird es vor allem bei Simulationen und bei der Datenanalyse eingesetzt, da hier die Daten in der Regel als Zahlenwerte in Matrixform oder als Vektoren vorliegen. Weiters bietet die Basissoftware einen großen Umfang an Visualisierungsmöglichkeiten.

Zur Simulation der aus den Ersatzschaltbild abgeleiteten Transferfunktionen wurde einerseits die Transferfunktion von Calvo et al. [22] sowie die um einen Entkopplungskondensator erweiterten Transferfunktion herangezogen. In den folgenden Grafiken sind die beiden Funktionen gegenübergestellt. Weiters werden die Werte von  $R, L, C_0$  und  $C_k$  variiert, um den Einfluss auf die Lage und die Form der Transferfunktionen zu verdeutlichen. Zur Simulation wurden die nachfolgenden Parameter festgelegt. Der Parameter  $D$  entspricht einem Dummyparameter, der später für den Datenfit wichtig ist und dort erklärt wird. Als Frequenzvektor wurde mit dem Befehl „linspace“ ein Frequenzspektrum von 500 kHz mit 1500 äquidistanten Punkten generiert.

```
%% Parameter

C = 28.5e-15; % fF Quartz Compliance = reziproke Steifigkeit; C1 von Quarzdatenblatt;
Cm = 56e-12; % pF measuring Capacitance; C17 in Schaltplan; 56 pf
D = 1;

C01 = 14.5e-12; % pF Parasitäre Kapazitätz
C02 = 5e-12;
C03 = 50e-12;

Ck1 = 39e-12; % pF
Ck2 = 5e-12; % pF
Ck3 = 80e-12; % pF

L1 = 8.90e-3; % mH
L2 = 8.92e-3; % mH
L3 = 8.88e-3; % mH

R1 = 100; % Ohm
R2 = 300; % Ohm
R3 = 600; % Ohm

%% Frequenzvektor

f = linspace(9970000,10020000,1500); % Frequenz
omega = (2*pi).*f; % Kreisfrequenz
```

Im nachfolgenden Teil sind die einzelnen Transferfunktionen zur Simulation definiert. Dabei handelt es sich um sogenannte anonyme Funktionen in MATLAB welche

durch das @-Zeichen ausgewiesen werden. Die darauffolgende Klammer beinhaltet die Eingangsparameter der anonymen Funktion. Die Eingangsparameter der ersten Funktion „Datenfit01“ sind a(1), a(2) und a(3). Diese entsprechen (in der gleichen Reihenfolge) R, L und C<sub>0</sub>. Bei der zweiten Funktion „Datenfit02“ kommt zusätzlich der Entkopplungskondensator in die Berechnung hinzu. Die Parameter sind a(1), a(2), a(3) und a(4) und entsprechen (in der gleichen Reihenfolge) R, L, C<sub>k</sub> und C<sub>0</sub>.

```
%% Simulation

Datenfit01 = @(a,omega) D.*(sqrt((((omega.*a(2)) - (1./(omega.*C)))^2) + (a(1).^2)) ./
...
sqrt((((omega.*a(2)) - (1./(omega.*C)) + ((omega.*a(2).*a(3))./Cm) - ...
(a(3)./(omega.*C*Cm)) - (1./(omega.*Cm)))^2) + ((a(1)) + (a(1)*a(3)/Cm).^2));

Datenfit02 = @(a,omega) D.*(sqrt((((omega.*a(2)) - (1./(omega.*C)) + ((omega.*a(2).*a
(4))./a(3)) - ...
(a(4)./(omega.*C.*a(3))) - (1./(omega.*a(3))))^2) + (a(1) + ((a(1).*a(4))./a
(3)))^2) ./ ...
(sqrt((((omega.*a(2)) - (1./(omega.*C)) + ((omega.*a(2).*a(4))./a(3)) - ...
(a(4)./(omega.*C.*a(3))) - (1./(omega.*a(3))) + ((omega.*a(4).*a(2))./Cm) - ...
(1./(omega.*Cm)) - (a(4)./(omega.*C.*Cm)))^2) + ...
(a(1) + ((a(1).*a(4))./a(3)) + ((a(4).*a(1))./Cm).^2)));
```

Die erste Simulation gibt den Unterschied der beiden Transferfunktionen wieder und veranschaulicht dabei den Einfluss des Entkopplungskondensators (39pF). Zur Darstellung in MATLAB kann die Funktion mit den entsprechenden Variablen direkt im Plotbefehl aufgerufen werden.

```
%% Transferfunktionen
figure(1)
h1 = plot(f, (Datenfit01([R1, L1, C01], omega)));
hold on
h3 = plot(f, (Datenfit02([R1, L1, Ck1, C01], omega)));
set(h1, 'Color', 'r', 'Marker', '*', 'MarkerSize', 2)
set(h3, 'Color', 'g', 'Marker', 'o', 'MarkerSize', 2)
legend([h1, h3], 'Calvo et al.', 'C_k = 39 pF')
xlabel('Frequenz [Hz]');
ylabel('Vout / Vin');
hold off
```

Wie man aus Abbildung 39 erkennen kann, wirkt sich der Entkopplungskondensator nicht auf die Form der Transferfunktion aber sehr wohl auf die Lage der beiden Resonanzfrequenzen aus.

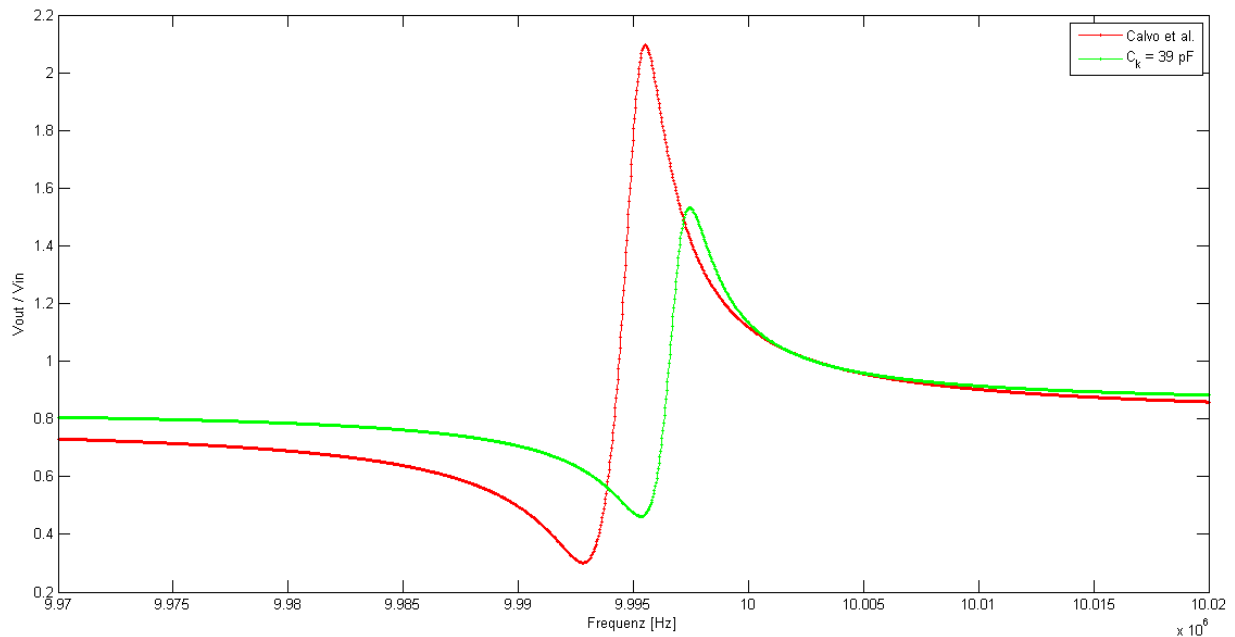


Abbildung 39: Darstellung der beiden Transferfunktionen mit und ohne Entkopplungskondensator ( $R = 100 \text{ Ohm}$ ,  $L = 8,9 \text{ mH}$ ,  $C_0 = 14,5 \text{ pF}$  und  $C = 28,5 \text{ fF}$ ).

Als Nächstes wird die Induktivität  $L$  der Spule im Bereich  $8,88 \text{ mH}$  bis  $8,92 \text{ mH}$  variiert. Bei Erhöhung sollte sich die Transferfunktion zu niedrigeren Frequenzen verschieben, bei abnehmenden  $L$  zu höheren Werten.

```
%% Variation L
figure(2)

i1 = plot(f, (Datenfit01([R1,L1,C01],omega)));
hold on
i2 = plot(f, (Datenfit02([R1,L1,Ck1,C01],omega)));
i3 = plot(f, (Datenfit01([R1,L2,C01],omega)));
i4 = plot(f, (Datenfit02([R1,L2,Ck1,C01],omega)));
i5 = plot(f, (Datenfit01([R1,L3,C01],omega)));
i6 = plot(f, (Datenfit02([R1,L3,Ck1,C01],omega)));
legend([i1,i2], 'Calvo et al.', 'C_k = 39 pF')
xlabel('Frequenz [Hz]');
ylabel('Vout / Vin');
title('Variation L')
hold off
```

Wie aus Abbildung 40 zu erkennen ist, wird auch dieses Verhalten bestätigt. Die beiden Transferfunktionen verschieben sich zu niedrigeren bzw. höheren Frequenzen. Die Form der beiden Transferfunktionen bleibt unverändert.

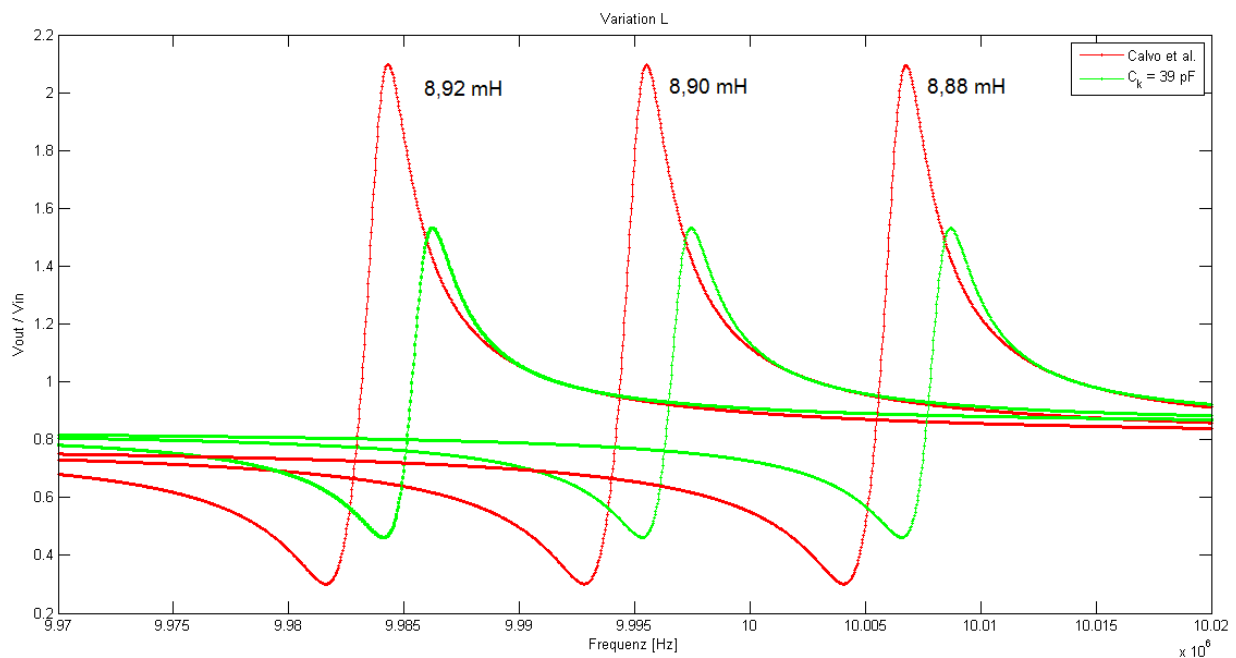


Abbildung 40: Variation der Induktivität L im Bereich von 8,88 mH – 8,92 mH ( $R = 100$  Ohm,  $C_0 = 14,5$  pF und  $C = 28,5$  fF).

Als nächste wichtige Größe wird der Widerstand des mechanischen Arms R im Bereich 100 Ohm bis 600 Ohm variiert. Durch die Änderung sollte sich nur die Form ändern. Die Lage der Transferfunktion sollte gleich bleiben.

```

%% Variation R
figure(3)
j1 = plot(f, (Datenfit01([R1, L1, C01], omega)));
hold on
j2 = plot(f, (Datenfit02([R1, L1, Ck1, C01], omega)));
j3 = plot(f, (Datenfit01([R2, L1, C01], omega)));
j4 = plot(f, (Datenfit02([R2, L1, Ck1, C01], omega)));
j5 = plot(f, (Datenfit01([R3, L1, C01], omega)));
j6 = plot(f, (Datenfit02([R3, L1, Ck1, C01], omega)));
set(j1, 'Color', 'r', 'Marker', '', 'MarkerSize', 2)
set(j2, 'Color', 'g', 'Marker', '+', 'MarkerSize', 2)
set(j3, 'Color', 'r', 'Marker', 'o', 'MarkerSize', 2)
set(j4, 'Color', 'g', 'Marker', 's', 'MarkerSize', 2)
set(j5, 'Color', 'r', 'Marker', '', 'MarkerSize', 2)
set(j6, 'Color', 'g', 'Marker', '+', 'MarkerSize', 2)
legend([j1, j2], 'Calvo et al.', 'C_k = 39 pF')
xlabel('Frequenz [Hz]');
ylabel('Vout / Vin');
title('Variation R')
hold off
    
```

Wie man in Abbildung 41 erkennen kann, befindet sich der Wendepunkt der Transferfunktionen jeweils an der gleichen Stelle. Durch die Erhöhung des Widerstands wird nur die Form der Funktion beeinflusst. Durch einen höheren

Widerstand verkleinern sich die Abstände zwischen Maxima und Minima. Weiters wird das Modul der Resonanzfrequenzen verbreitert.

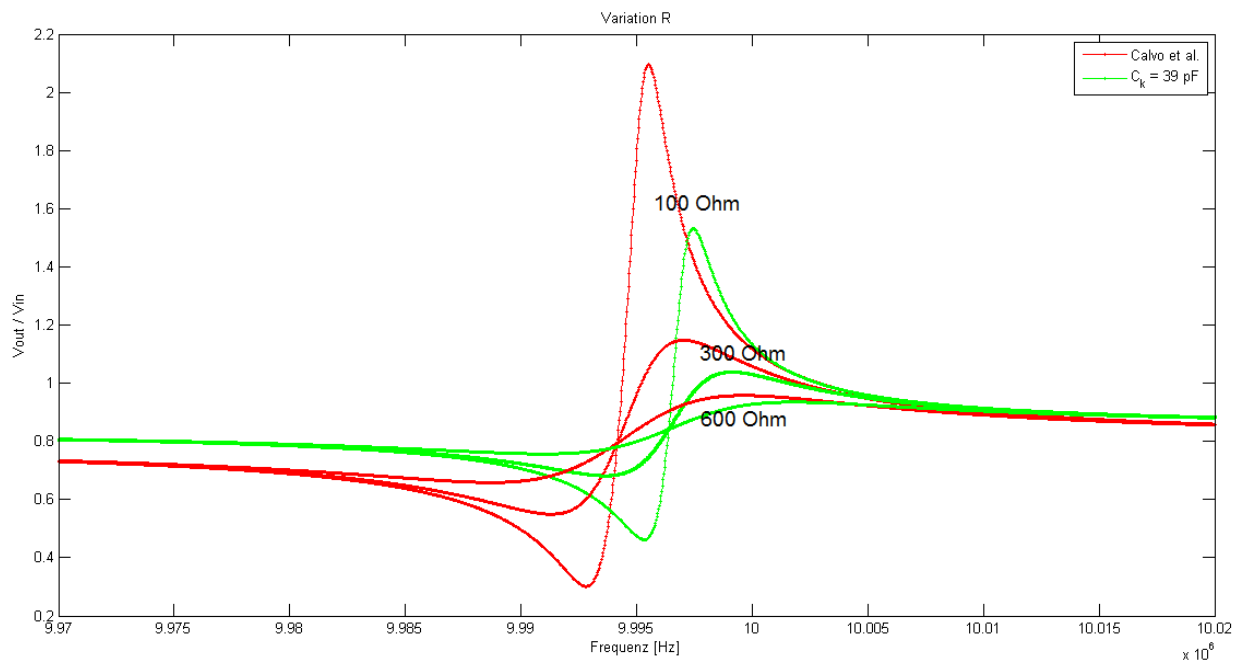


Abbildung 41: Variation des Widerstandes R im Bereich von 100 Ohm – 600 Ohm ( $L = 8,9 \text{ mH}$ ,  $C_0 = 14,5 \text{ pF}$  und  $C = 28,5 \text{ fF}$ ).

Als nächster Parameter wird der Entkopplungskondensator der erweiterten Transferfunktion im Bereich 5 pF bis 80 pF variiert.

```

%% Variation Ck
figure(4)
l1 = plot(f, (Datenfit02([R1, L1, Ck1, C01], omega)));
hold on
l2 = plot(f, (Datenfit02([R1, L1, Ck2, C01], omega)));
l3 = plot(f, (Datenfit02([R1, L1, Ck3, C01], omega)));
set(l1, 'Color', 'g', 'Marker', '+', 'MarkerSize', 2)
set(l2, 'Color', 'm', 'Marker', '+', 'MarkerSize', 2)
set(l3, 'Color', 'b', 'Marker', 'o', 'MarkerSize', 2)
legend([l1, l2, l3], num2str(Ck1), num2str(Ck2), num2str(Ck3))
xlabel('Frequenz [Hz]');
ylabel('Vout / Vin');
title('Variation Ck')
hold off

```

Wie aus Abbildung 42 entnommen werden kann, nimmt die Größe der Kapazität des Entkopplungskondensator Einfluss auf die Lage sowie auf den Abstand der beiden Extremstellen. Betrachtet man die Verschiebung relativ zu 39 pF, so verschieben sich bei Erhöhung der Kapazität (80 pF) die Extremstellen zu niedrigeren Frequenzen und bei Erniedrigung der Kapazität (5 pF) zu höheren Frequenzen.



Weiters verkleinert sich das Modul der Resonanzfrequenzen in Richtung kleiner werdender Kapazitäten.

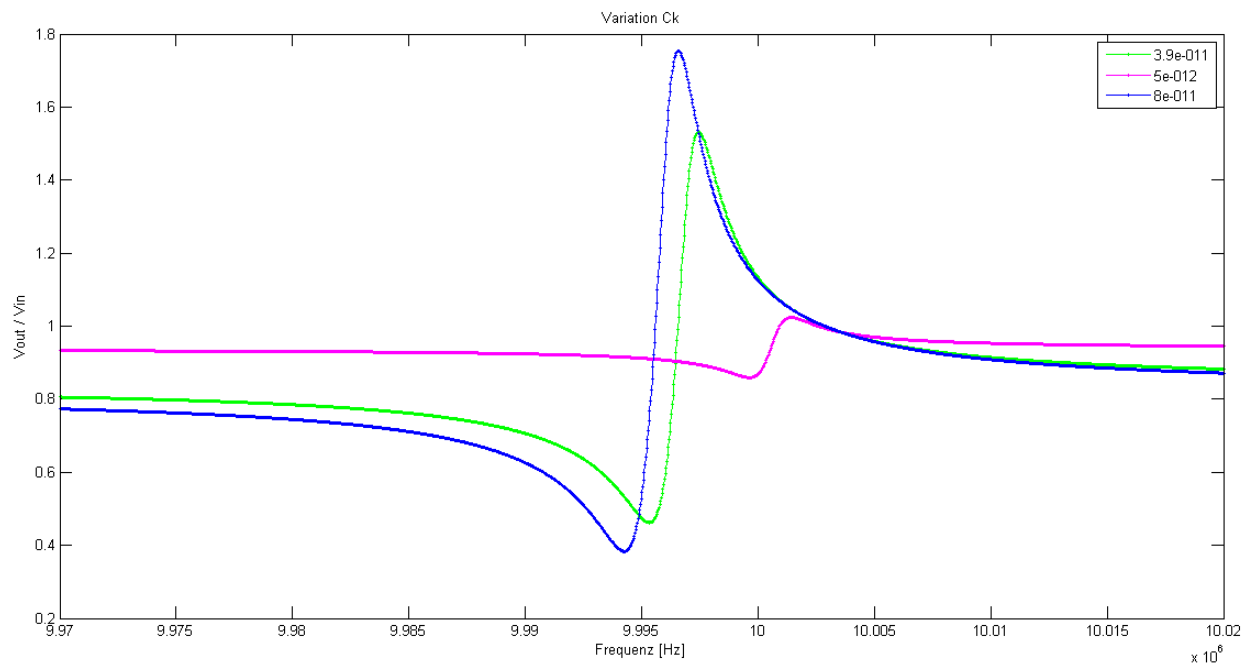


Abbildung 42: Änderung des Entkopplungskondensator der erweiterten Transferfunktion im Bereich von 5 pF – 80 pF ( $R = 100 \text{ Ohm}$ ,  $L = 8,9 \text{ mH}$ ,  $C_0 = 14,5 \text{ pF}$  und  $C = 28,5 \text{ fF}$ ).

Als letzter Parameter der Simulation wird die Kapazität  $C_0$  im Bereich 5 pF bis 50 pF variiert.

```
%% Variation C0
figure(5)
o1 = plot(f, (Datenfit01([R1,L1,C01],omega)));
hold on
o2 = plot(f, (Datenfit02([R1,L1,Ck1,C01],omega)));
o3 = plot(f, (Datenfit01([R1,L1,C02],omega)));
o4 = plot(f, (Datenfit02([R1,L1,Ck1,C02],omega)));
o5 = plot(f, (Datenfit01([R1,L1,C03],omega)));
o6 = plot(f, (Datenfit02([R1,L1,Ck1,C03],omega)));
set(o1,'Color','r','Marker','*','MarkerSize',2)
set(o2,'Color','g','Marker','+','MarkerSize',2)
set(o3,'Color','r','Marker','o','MarkerSize',2)
set(o4,'Color','g','Marker','s','MarkerSize',2)
set(o5,'Color','r','Marker','*','MarkerSize',2)
set(o6,'Color','g','Marker','+','MarkerSize',2)
legend([o1,o2],'Calvo et al.','C_k = 39 pF')
xlabel('Frequenz [Hz]');
ylabel('Vout / Vin');
title('Variation C0')
hold off
```

Aus Abbildung 43 ist ersichtlich, dass die Erhöhung der parallelen Kapazität die Verkleinerung des Moduls der Resonanzfrequenzen sowie eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen zur Folge hat.

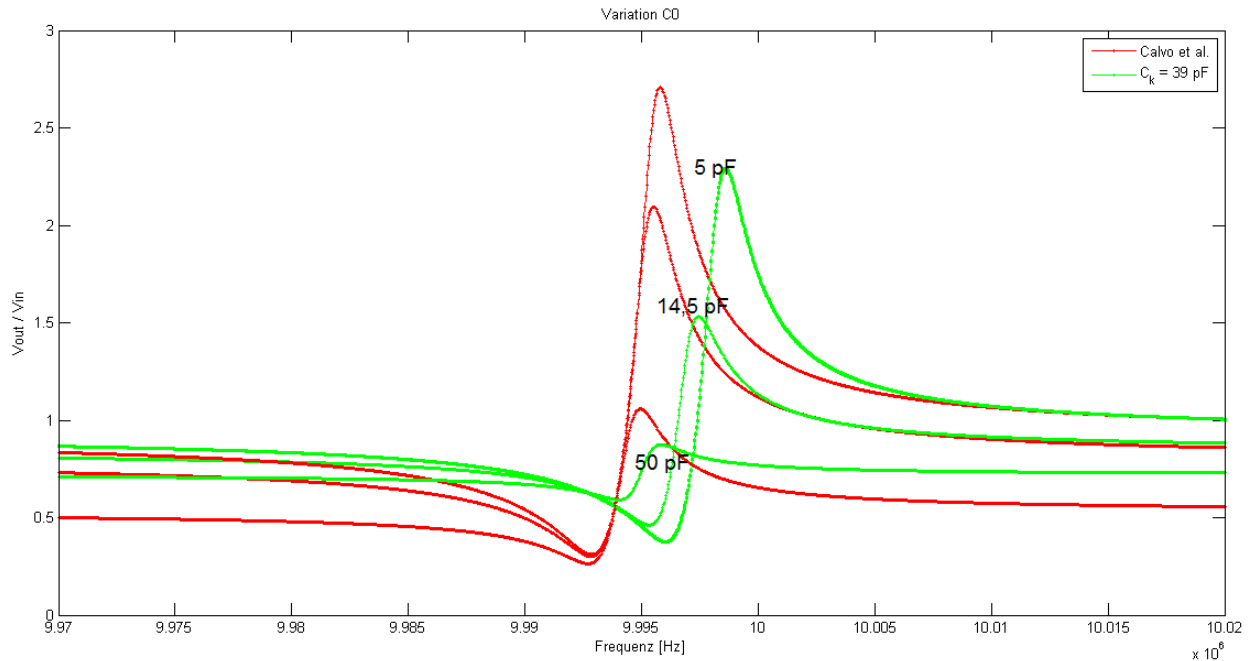


Abbildung 43: Variation von  $C_0$  im Bereich 5 pF – 50 pF ( $R = 100$  Ohm,  $L = 8,9$  mH und  $C = 28,5$  fF).

Für den Datenfit der gemessenen Daten wurde in die Transferfunktion ein zusätzlicher Parameter  $D$ , der als Dummyparameter bezeichnet wird, eingeführt. Dieser besitzt keine physikalische Bedeutung. Jedoch wird er für den Fit der Daten zur Transferfunktion benötigt. Er wird als Parameter mitgefittet und gleicht leichte Schwankungen im Verhältnis der beiden Ausgänge  $V_{out}$  und  $V_{in}$  aus bzw. hebt die Basislinie der daraus resultierenden Transferfunktion auf das gleiche Niveau an.

$$\left| \frac{V_0}{V_i} \right| = D * \frac{\sqrt{\left( \omega L - \frac{1}{\omega C} + \frac{\omega C_0 L}{C_k} - \frac{1}{\omega C_k} - \frac{C_0}{\omega C C_k} \right)^2 + \left( R + \frac{R C_0}{C_k} \right)^2}}{\sqrt{\left( \omega L - \frac{1}{\omega C} + \frac{\omega C_0 L}{C_k} - \frac{1}{\omega C_k} + \frac{\omega L C_0}{C_m} - \frac{1}{\omega C_m} - \frac{C_0}{\omega C C_m} \right)^2 + \left( R + \frac{R C_0}{C_m} + \frac{R C_0}{C_k} \right)^2}} \quad (3.1)$$

Die nachfolgenden Parameter wurden als Konstanten bzw. Startwerte für den Datenfit gewählt. Da  $C_0$  sich kaum ändert, wurde dieser Parameter manuell angepasst und während des Datenfits konstant gehalten.  $C$  entspricht einer

Materialkonstanten und wurde dem Datenblatt entnommen.  $C_m$  und  $C_k$  entsprechen dem Messkondensator bzw. dem Entkoppelungskondensator.

Die Startwerte für  $R$ ,  $L$  und  $D$  wurden jeweils leicht variiert, um die Stabilität des Datenfits zu überprüfen.

```
%% Parameter
C = 28.5e-15; % fF Quartz Compliance = reziproke Steifigkeit; C1 von Quarzdatenblatt;
Cm = 56e-12; % pF measuring Capacitance; C17 in Schaltplan; 56 pf
C0 = 6.5e-12; % pF Parasitäre Kapazität
Ck = 39e-12; % pF Entkopplungskondensator
%% Startwerte
R = 600; % Ohm
L = 8.97e-3; % mH 8.94
D = 0.9; % [a.u.]
%% Lade Daten
f = load('Frequency_07_08_2014_15_48_26.txt'); % Frequenz [Hz]
Transferfunktion = load('Transfer.txt');
omega = ((2*pi).*f).'; % Kreisfrequenz
```

Der Datenfit selbst besteht aus den beiden Transferfunktionen (ohne  $C_k$  und mit  $C_k = 39$  pF) die durch die anonymen Funktionen und deren Eingabeparameter präsentiert werden. Der Datenfit wird mit der Funktion „nlinfit“ in MATLAB ausgeführt. Als Eingabeparameter benötigt diese Funktion den Frequenzvektor (X-Achse) und die Daten der Transferfunktionen (Y-Achse). Weitere Eingabeparameter sind natürlich die jeweilige Transferfunktion und die Startwerte. Da jeweils nur eine Transferfunktion gefittet werden kann, wird der Datenfit in einer FOR-Schleife abgearbeitet. Der nichtlineare Datenfit in MATLAB verwendet den Levenberg-Marquardt Algorithmus zur Optimierung der gefitteten Daten mithilfe der Methode der kleinsten Quadrate. Der Fit wird beendet, wenn die Summe der kleinsten Quadrate kleiner als  $1e^{-8}$  ist.

```

%% Datenfit
Datenfit1 = @(a,omega) a(3).*(sqrt((((omega.*a(2)) - (1./(omega.*C)))^2) + (a(1).^2))
./ ...
sqrt((((omega.*a(2)) - (1./(omega.*C)) + ((omega.*a(2).*C0)./Cm) - ...
(C0./(omega.*C*Cm)) - (1./(omega.*Cm)))^2) + ((a(1)) + (a(1)*C0/Cm).^2));
a_start1 = [R,L,D];

Datenfit2 = @(a,omega) a(3).*(sqrt((((omega.*a(2)) - (1./(omega.*C)) + ((omega.*a(2).
*C0)./Ck) - ...
(C0./(omega.*C.*Ck)) - (1./(omega.*Ck)))^2) + (a(1) + ((a(1).*C0)./Ck).^2) ./
...
(sqrt((((omega.*a(2)) - (1./(omega.*C)) + ((omega.*a(2).*C0)./Ck) - ...
(C0./(omega.*C.*Ck)) - (1./(omega.*Ck)) + ((omega.*C0.*a(2))./Cm) - ...
(1./(omega.*Cm)) - (C0./(omega.*C.*Cm)))^2) + ...
(a(1) + ((a(1).*C0)./Ck) + ((C0.*a(1))./Cm).^2)));
a_start2 = [R,L,D];
m = Transferfunktion.'; %Erzeuge Spaltenmatrix mit Spalten = Anzahl Transferfunktionen!
und Zeilen = Anzahl Datenpunkte in Transferfunktion
n = size(m);

a_fit1 = zeros(n(1,2),length(a_start1));
a_fit2 = zeros(n(1,2),length(a_start2));

for k = 1 : n(1,2)

a_fit1(k,:) = nlinfit(omega,m(:,k),Datenfit1,a_start1);
a_fit2(k,:) = nlinfit(omega,m(:,k),Datenfit2,a_start2);

end

```

Zur grafischen Darstellung wurden die Rohdaten den gefitteten Werten der beiden Transferfunktionen gegenübergestellt.

```

%% Visualisierung
figure(2)
for k = 1 : n(1,2)
i1 = plot(f,Transferfunktion);
hold on
i2 = plot(f,Datenfit1(a_fit1(k,:),omega));
i3 = plot(f,Datenfit2(a_fit2(k,:),omega));
set(i1,'Color','r','Marker','*','MarkerSize',2)
set(i2,'Color','m','Marker','+','MarkerSize',2)
set(i3,'Color','g','Marker','o','MarkerSize',2)
end
legend([i1(1),i2(1),i3(1)],'Rohdaten','Datenfit1','Datenfit2')
xlabel('Frequenz [Hz]');
ylabel('Vout / Vin');
hold off

```

### 3.5. EQCM – Untersuchung der Saccharoselösung

Zur Evaluierung der elektrochemischen Quarzmikrowaage wurde eine Messreihe verschiedener Konzentrationen an Saccharose (Disaccharid aus  $\alpha$ -D-Glucose und  $\beta$ -D-Fructose) hergestellt und mit der Quarzmikrowaage untersucht.

Die Werte für Dichte und Viskosität der verschiedenen Zuckerkonzentrationen wurden aus der Literatur entnommen [40] (Tabelle 4).

Tabelle 4: Dichte und Viskosität der Zuckerlösungen bei 20°C [40].

Nr.	Massenprozent [w%]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Viskosität [cP]	$\sqrt{\rho\eta}$
1	0	0,998	1	0,999
2	10	1,038	1,333	1,17629
3	20	1,081	1,941	1,44852
4	30	1,127	3,181	1,89341

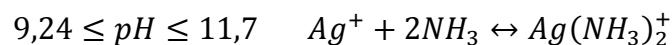
Von den hergestellten Zuckerlösungen wurde jeweils ein Milliliter in die Messzelle überführt und vermessen. Die erhaltenen Daten wurden anschließend gefittet um die Werte für  $R$  und  $L$  aus dem BvD-Ersatzschaltbild zu extrahieren. Die Ergebnisse werden im nächsten Kapitel diskutiert.

### 3.6. EQCM – Untersuchung der Silberabscheidung aus einer NH<sub>4</sub>OH-Lösung

Als zweite Methode zur Evaluierung der EQCM wurde die elektrochemische Abscheidung von Silberionen aus einer Ammoniumhydroxidlösung untersucht. Die Abscheidung und Auflösung wurde mittels cyclischer Voltammetrie untersucht. Zur Messung wurde eine 3-Elektroden-Anordnung gewählt. Dabei wird das Potential zwischen der Arbeitselektrode und einer Referenzelektrode gemessen. Der Strom fließt zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode. Die Referenzelektrode wurde in eine Kapillare mit Glasfritte, gefüllt mit einer 100 mmol/l KNO<sub>3</sub>-Leitsalzlösung, eingesetzt und hatte einen Abstand von ungefähr 2 mm von der Arbeitselektrode, um den ohmschen Spannungsabfall so gering wie möglich zu halten, jedoch die Arbeitselektrode nicht komplett abzuschirmen. Das Material der Arbeitselektrode war

durch den Schwingquarz vorgegeben, Gold und mikrokristalliner Kohlenstoff. Als Referenzelektrode diente eine gesättigte Quecksilber/Quecksilber(I)sulfatelektrode (engl.: *mercury sulfate reference electrode*, MSRE) ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-}$ ). Da das Potential von der Konzentration der Sulfationen abhängt, handelt es sich hierbei um eine Elektrode zweiter Art [41]. Als Gegenelektrode diente ein Platindraht. Die Messungen wurden mithilfe des Potentiostaten/Galvanostaten PGSTAT 128N der Firma Metrohm durchgeführt.

Der Elektrolyt bestand aus einer 100 mmol/l  $\text{AgNO}_3$ -Lösung mit doppelter Konzentration (200 mmol/l) an Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ). Durch Verdünnung mit 9 Teilen 100 mmol/l  $\text{KNO}_3$ -Lösung wurde die gewünschte Konzentration von 10 mmol/l  $\text{Ag}^+$ -Ionen erreicht. Der pH-Wert der Lösung lag bei ungefähr pH 11. Bei diesem pH-Wert sollte das Komplexgleichgewicht auf der Seite des Silberkomplexes liegen [42].



Es stellte sich jedoch heraus, dass für die elektrochemische Auflösung ein Überschuss an  $\text{NH}_3$  benötigt ist. Daher wurden auch die Verhältnisse 1:20 und 1:40 hergestellt.

Anschließend wurden wieder die Werte von  $R$  und  $L$  aus den Transferfunktionen ermittelt. Die Änderungen von  $R$  und  $L$  wurden durch Subtraktion vom jeweils ersten Wert erhalten. Durch Multiplikation von  $\Delta L$  mit der Resonanzfrequenz ( $2\pi f$ ) erhält man  $\Delta X_L$ . Nun kann durch Subtraktion des Wertes  $\Delta R$  von  $\Delta X_L$  die Massenänderung der Abscheidung berechnet werden. Analog kann auch aus der Ladung  $Q$  über die faradayschen Gesetze die Masseänderung berechnet werden.

$$m = \frac{M_{(\text{Ag})} Q}{zF} \quad (3.2)$$

$m$  ... Abgeschiedene Masse an Silber

$M_{(\text{Ag})}$  ... Molare Masse von Silber = 107,9 g/mol

$Q$  ... Verbrauchte Ladungsmenge =  $I \cdot t$

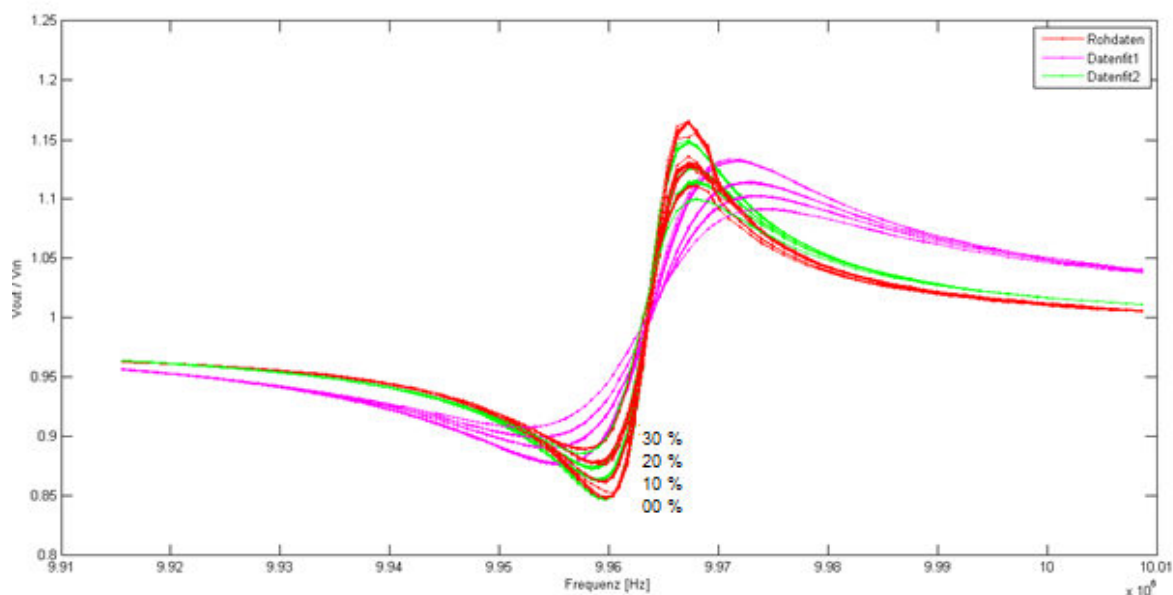
$z$  ... Ladungszahl des Ions

$F$  ... Faraday-Konstante =  $e \cdot N_A = 96485 \text{ C/mol}$

## 4. Ergebnisse

### 4.1. EQCM-Messungen verschieden konzentrierter Saccharoselösungen

In Abbildung 44 sind die Ergebnisse des Datenfits in MATLAB dargestellt. Bei den Rohdaten handelt es sich um die gemessenen Werte der vier Saccharoselösungen (0%, 10%, 20% und 30%). Durch die Zunahme der Viskosität und Dichte der Lösungen kann deutlich eine Dämpfung der Transferfunktion beobachtet werden. Weiters verschiebt sich das Modul der Resonanzfrequenzen zu niedrigeren Frequenzen als von der Theorie und der Simulation vorausgesagt. Bei den magentafarbenen Kurven handelt es sich um den Datenfit der Transferfunktion ohne Entkopplungskondensator. Im Vergleich zu den gemessenen Werten ist deutlich erkennbar, dass durch die verwendete Funktion der Kurvenverlauf nicht nachgefittet werden kann. Bei den grünen Kurven handelt es sich um die Transferfunktion, welche den Entkopplungskondensator berücksichtigt. Bei der Serienresonanzfrequenz stimmen die gefitteten Werte nahezu ideal überein. Bei der Parallelresonanzfrequenz weicht der Fit nur leicht von den gemessenen Daten ab.



**Abbildung 44:** Datenfit der Saccharoselösungen (0%, 10%, 20% und 30%) in MATLAB. Die roten Messkurven geben die Rohdaten der gemessenen Transferfunktionen der Lösungen wieder. Je höher die Konzentration des Disaccharids, desto höher die Viskosität und die Dichte und desto stärker ist die Dämpfung und die Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen. Die grünen Kurven stellen die gefitteten Werte der Transferfunktion mit Entkopplungskondensator dar. Die magentafarbenen Kurven den Datenfit ohne Berücksichtigung von  $C_k$ .

Die extrahierten Werte von  $R$  und  $L$  sind in Abbildung 45 gegen die entsprechenden Transferfunktionen aufgetragen. Die einzelnen Konzentration der Zuckerlösungen können sehr gut aus den berechneten Werten für  $R$  und  $L$  unterschieden werden. Die Werte von  $R$  schwanken innerhalb der gemessenen Konzentrationen weniger als die Werte von  $L$ . Da jedoch der Datenfit nicht ideal ist, können keine weiteren Aussagen gemacht werden. Eine Erklärung dafür könnte ein Frequenzdrift sein, da die Messlösungen nicht exakt temperiert wurden.

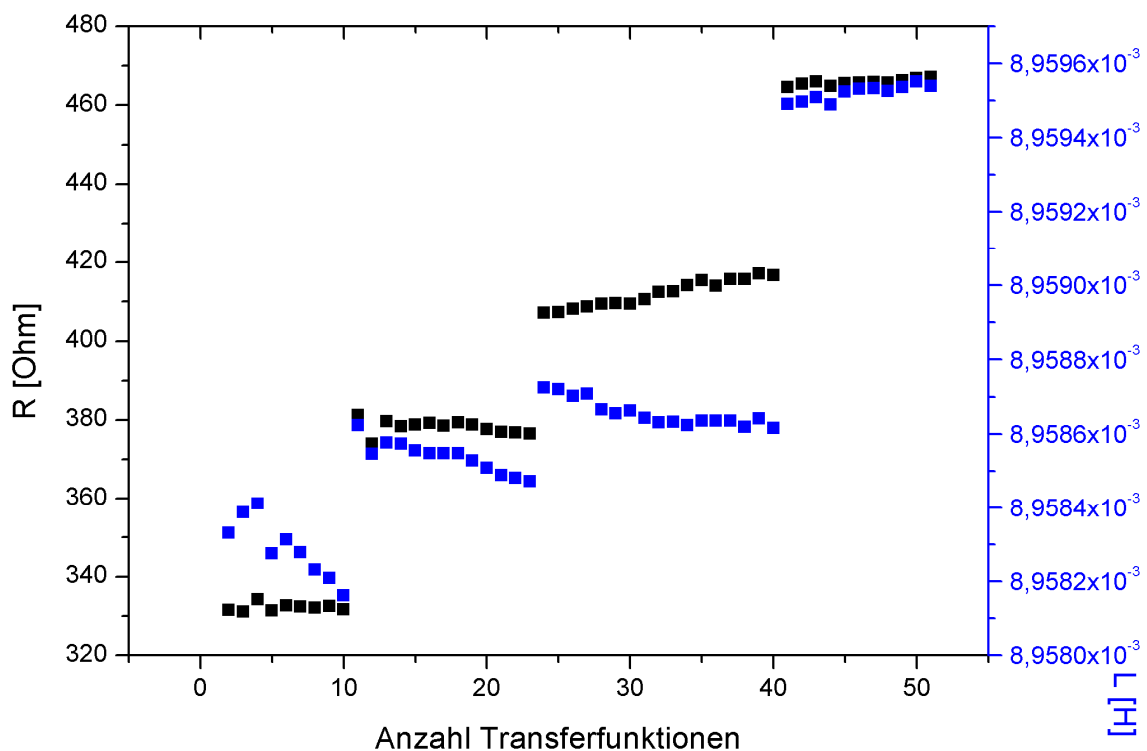


Abbildung 45: Werte von  $R$  und  $L$  aufgetragen gegen die jeweiligen Transferfunktionen.

In Abbildung 46 sind nochmals die Werte von  $R$  und  $L$  gegeneinander aufgetragen. Da die Änderungen der Flüssigkeitseigenschaften sowohl  $R$  als auch  $L$  betreffen, sollte sich ein linearer Zusammenhang ergeben. Wie aus der vorigen Abbildung ersichtlich streut die Messreihe des reinen Wassers am meisten. Die Werte von  $L$  sind für die Konzentration mit 20 Gew% Saccharose zu niedrig, weshalb sie auch in der Abbildung nicht auf einer Geraden mit den anderen Punkten liegen.



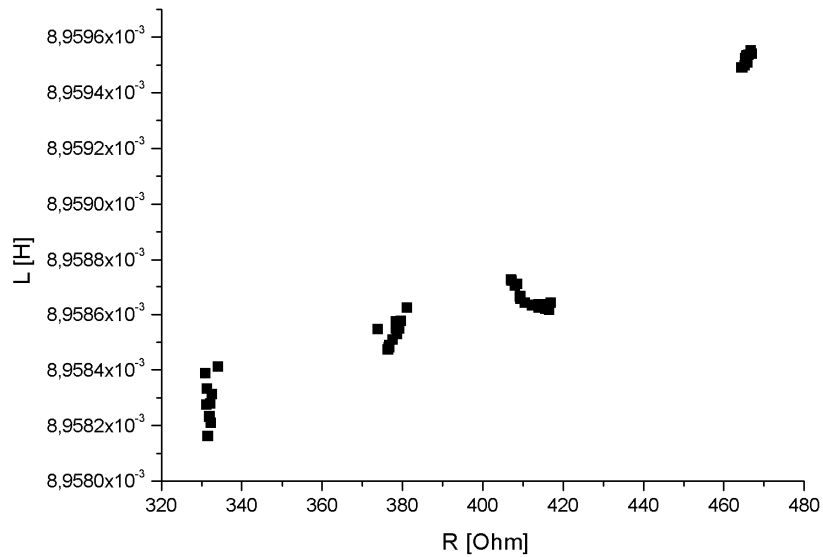


Abbildung 46: Auftragung der Werte von  $L$  gegen  $R$  der Saccharoselösungen.

Wie aus der Kanazawa-Bruckenstein-Gleichung hervorgeht, hängt die Änderung von  $R$  und  $L$  von der Änderung des Produkts aus Viskosität und Dichte  $(\rho\eta)^{1/2}$  zusammen. In Abbildung 47 sind Werte von  $R$  und  $\Delta X_L$  gegen die Flüssigkeitseigenschaften aufgetragen. Die Korrelation ist mit ungefähr 96% relativ gut. Die Abweichung kann auf den nicht idealen Datenfit zurückgeführt werden. Weiters handelt es sich bei den Werten der Dichte und der Viskosität um Literaturwerte und nicht um die tatsächlichen Werte der verwendeten Messlösungen.

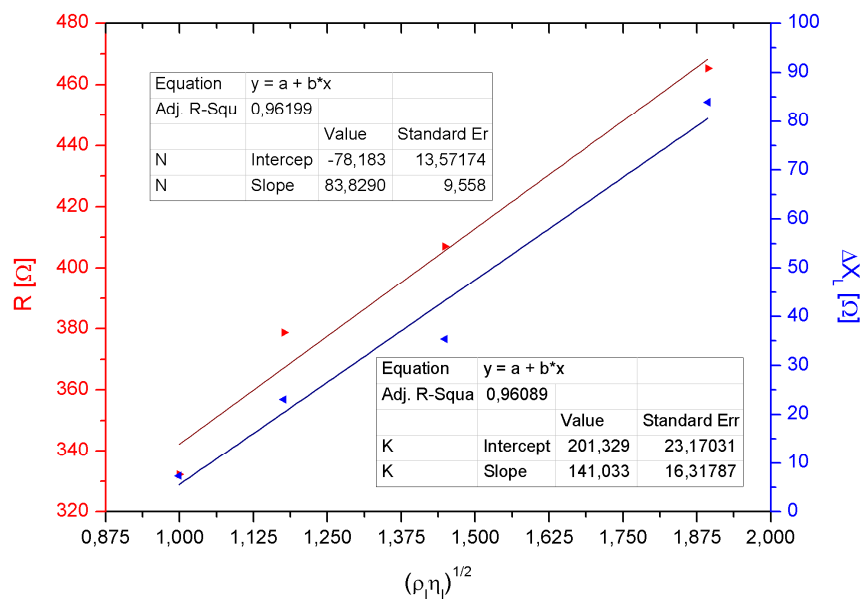
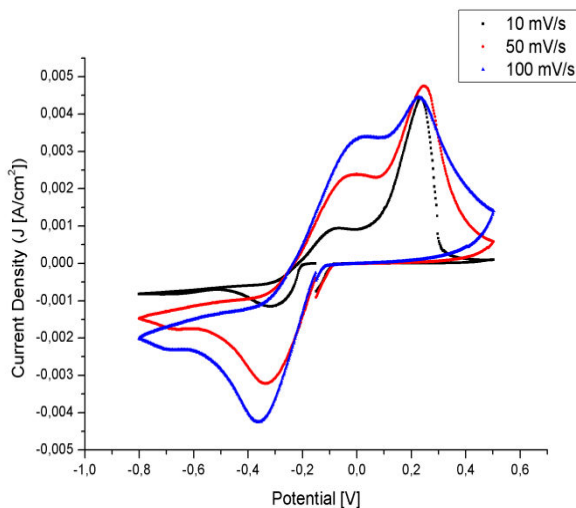


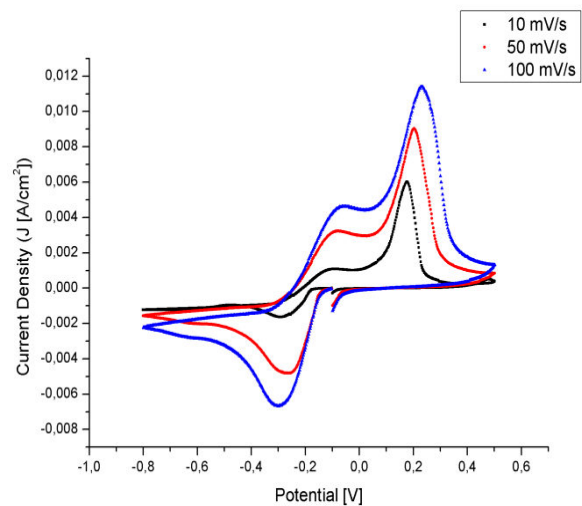
Abbildung 47: Auftragung der Werte von  $R$  und  $\Delta X_L$  gegen die Wurzel aus dem Produkt von Dichte und Viskosität der verschiedenen Saccharoselösungen.

## 4.2. EQCM-Messung einer Silberabscheidung

In Abbildung 48 ist das cyclische Voltammogramm des Silberelektrolyts mit Gold als Arbeitselektrode und einer Konzentration von 20 mmol/l Ammoniak dargestellt. Die Reduktion von Silber aus dem Silberkomplex findet bei  $-0,35$  Volt vs MSRE statt. In Abbildung 49 wurde als Arbeitselektrode die mikrokristalline Kohlenstoffelektrode des Quarzes verwendet. Im anodischen Bereich können jeweils zwei Peaks beobachtet werden. Wie man später in den Abbildungen 50 und 51 sehen kann, spielt die Konzentrationen an  $\text{NH}_3$  eine wichtige Rolle bei der Auflösung von Silber. Durch die zu geringe Konzentration an Ammoniak stehen nicht genug  $\text{NH}_3$ -Moleküle zur Verfügung um die entstehenden Silberionen vollständig zu komplexieren.

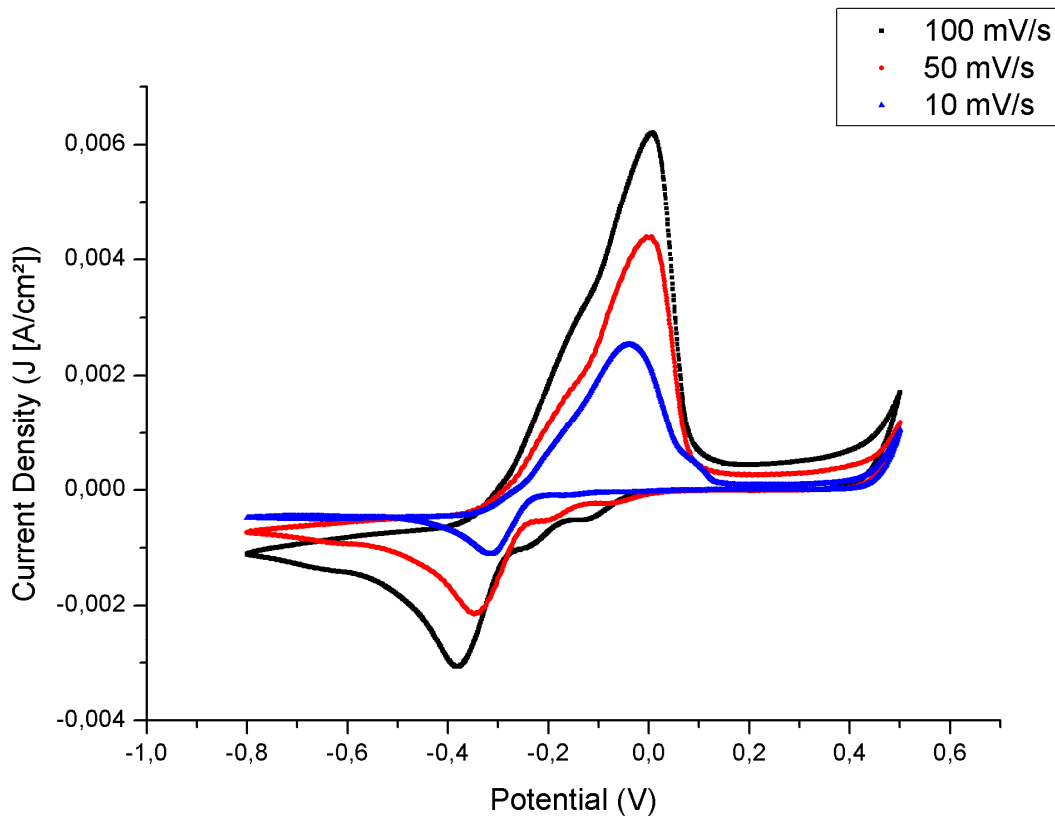


**Abbildung 48:** Cyclisches Voltammogramm des Silberelektrolyts mit einer Konzentration von 10 mmol/l  $\text{AgNO}_3$ , 90 mmol/l  $\text{KNO}_3$  und 20 mmol/l  $\text{NH}_3$  bei verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten in negativer Richtung mit Startpunkt bei  $-0,15$  Volt. RE =  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-}$ ; AE = Kohlenstoff; GE = Platindraht.



**Abbildung 49:** Cyclisches Voltammogramm des Silberelektrolyten mit einer Konzentration von 10 mmol/l  $\text{AgNO}_3$ , 90 mmol/l  $\text{KNO}_3$  und 20 mmol/l  $\text{NH}_3$  bei verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten in negativer Richtung mit Startpunkt bei  $-0,1$  Volt. RE =  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-}$ ; AE = Gold; GE = Platindraht.

In Abbildung 50 ist das cyclische Voltammogramm des Silberelektrolyts mit Gold als Arbeitselektrode mit einer Konzentration von 200 mmol/l Ammoniak abgebildet. Durch Vergleich mit Abbildung 49 kann man erkennen, dass der zweite Peak bei +0,25 Volt deutlich nach links verschoben ist und mit dem ersten Peak bei ungefähr -0,1 Volt annähernd zusammenfällt.



**Abbildung 50:** Cyclisches Voltammogramm des Silberelektrolyts mit einer Konzentration von 10 mmol/l  $\text{AgNO}_3$ , 90 mmol/l  $\text{KNO}_3$  und 200 mmol/l  $\text{NH}_3$  bei verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten in negativer Richtung mit Startpunkt bei +0,2 Volt. RE =  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-}$ ; AE = Gold; GE = Platindraht.

Abbildung 51 zeigt das cyclische Voltammogramm des Silberelektrolyts mit der 40-fachen Konzentration an Ammoniak gegenüber der Silberionenkonzentration mit Kohlenstoff als Arbeitselektrode. Wie man aus der Abbildung entnehmen kann, stehen genug  $\text{NH}_3$ -Moleküle zur Verfügung, um die entstehenden Silberionen zu komplexieren. Die Reduktion weist eine kleine Überspannung von ungefähr 0,1 Volt im kathodischen Bereich auf. Das Überkreuzen der Stromdichtekurve des Vorwärtsscans mit dem Rückwärtsscan zeigt die Keimbildungsüberspannung auf der Arbeitselektrodenoberfläche an [43].

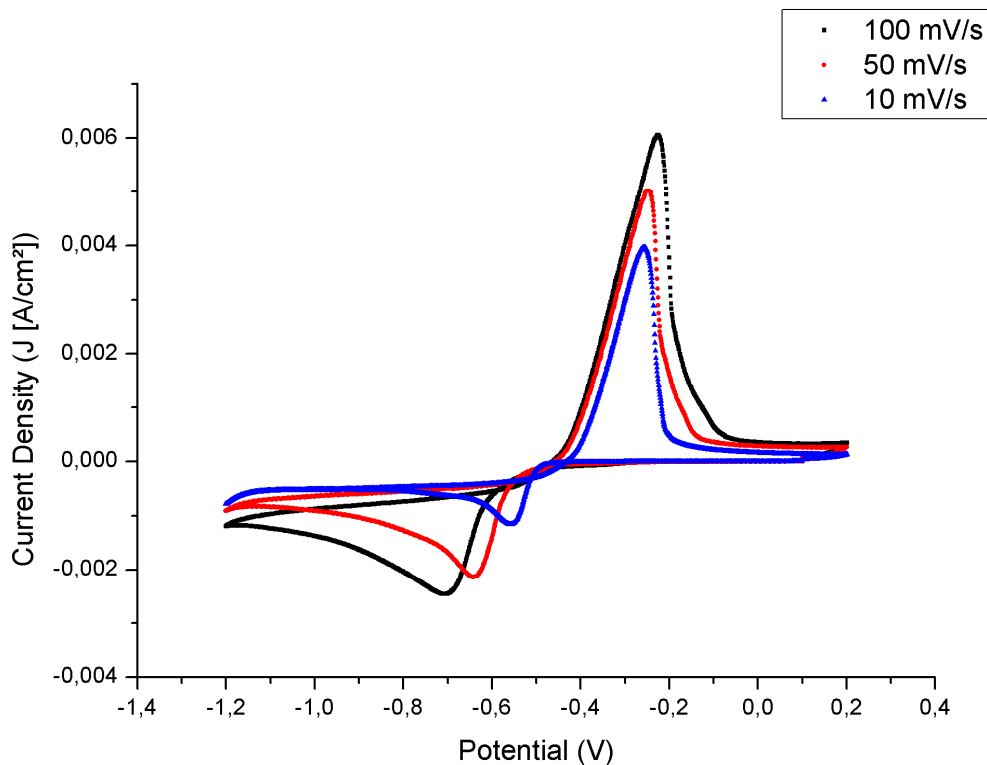
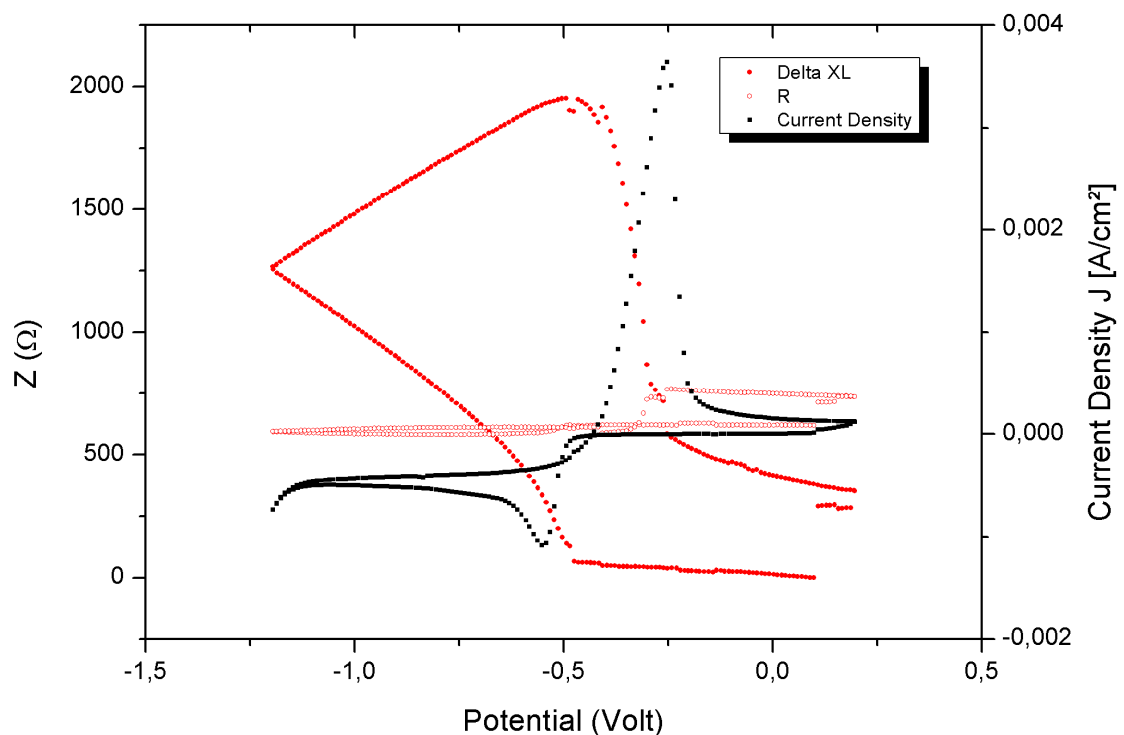


Abbildung 51: Cyclisches Voltammogramm des Silberelektrolyts mit einer Konzentration von 10 mmol/l  $\text{AgNO}_3$ , 90 mmol/l  $\text{KNO}_3$  und 400 mmol/l  $\text{NH}_3$  bei verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten in negativer Richtung mit Startpunkt bei +0,1 Volt. RE =  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-}$ ; AE = Kohlenstoff; GE = Platindraht.

Da es sich beim obengenannten System mit dem 40-fachen Überschuss an  $\text{NH}_3$  um eine charakteristische Metallabscheidung handelt, wurde es für die Untersuchung mit der elektrochemischen Quarzmikrowaage herangezogen. Die Spannungsvorschubgeschwindigkeit betrug 10 mV/s. Da jede Sekunde eine Transferfunktion gemessen wurde, beträgt die Auflösung 10 Millivolt.

In Abbildung 52 sind die gefitteten Werte der ausgewerteten Transferfunktionen gegen die Potentialänderung dargestellt. Wie aus dem cyclischen Voltammogramm ersichtlich findet vom Startpunkt bei +0,1 Volt in negativer Richtung bis zu einem Spannungswert von -0,5 Volt keine Reduktion statt.  $R$  ändert sich daher in diesem Bereich nicht, da die Eigenschaften der Flüssigkeit (Viskosität und Dichte) sich nicht verändern.  $\Delta X_L$  ändert sich in diesem Bereich geringfügig, was auf die Adsorption von Wassermolekülen oder des Silberkomplexes hindeuten könnte, da die Elektrode negativ polarisiert ist [12]. Ab -0,5 Volt beginnt die Reduktion der Silberionen an der Elektrodenoberfläche, was sich durch einen Anstieg in der Stromdichte sowie in einen sprunghaften Anstieg in  $\Delta X_L$  bemerkbar macht. Bis zum Kreuzungspunkt bei

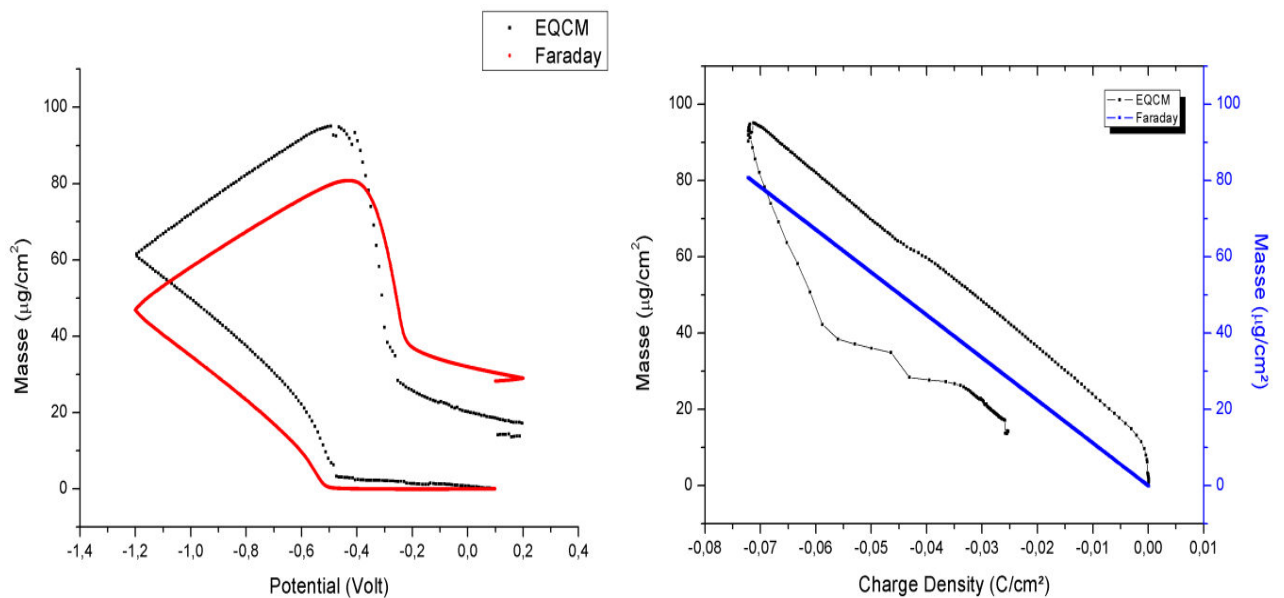
ungefähr  $-0,45$  Volt wird nun kontinuierlich Silber abgeschieden. In diesem Bereich und bei der Auflösung ändern sich die Werte von  $R$  auch geringfügig. Dieser Effekt könnte auf die Verarmung bzw. Anreicherung des Elektrolyten an Silberionen im Bereich der Diffusionsschicht erklärt werden. Da die Abklinglänge der gedämpften Scherwelle eine Funktion von Dichte und Viskosität ist und diese Werte sich während der Reduktion und der Oxidation nahe der Oberfläche verändern, ändert sich auch  $R$  [44]. Die sprunghafte Änderung im Impedanzmaximum könnte durch das Messsetup verursacht worden sein. Ab dem Kreuzungspunkt bei  $-0,45$  Volt wird Silber aufgelöst was wieder einen Anstieg in der Stromdichte und in der Abnahme von  $\Delta X_L$  zufolge hat.



**Abbildung 52:** Auftragung von  $R$  und  $\Delta X_L$  sowie der Stromdichte  $J$  gegen die Potentialänderung des cyclischen Voltammogramms des Silberelektrolyten mit einer Konzentration von  $10 \text{ mmol/l AgNO}_3$ ,  $90 \text{ mmol/l KNO}_3$  und  $400 \text{ mmol/l NH}_3$  bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeiten von  $10 \text{ mV/s}$  in negativer Richtung mit Startpunkt bei  $+0,1 \text{ Volt}$ . RE =  $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-}$ ; AE = Kohlenstoff; GE = Platindraht.

Abbildung 53 vergleicht die berechnete Masse aus den Messungen der Quarzmikrowaage mit der berechneten Masse aus der Ladungsmenge aus dem cyclischen Voltammogramm. Die berechnete Masse der EQCM-Messung ist im

Bereich der Abscheidung um etwa  $15 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  höher als aus den faradayschen Gesetzen berechnet. Dies könnte auf die Einlagerung des Elektrolyts bei der Abscheidung aufgrund von Rauigkeitseffekten zurückzuführen sein. Weiters werden auch adsorbierte Spezies bei der EQCM-Messung detektiert, welche nicht redoxaktiv sind.



**Abbildung 53: Gegenüberstellung der aus den faradayschen Gleichungen berechneten Masse und der Masse, die aus den EQCM-Messungen berechnet wurde.**

Der Bereich zwischen  $-0,01 \text{ C}/\text{cm}^2$  und  $-0,07 \text{ C}/\text{cm}^2$  wurde zur Evaluierung der Abscheidung im Vergleich zum faradayschen Gesetz herangezogen. Die Auftragung der Masse pro Fläche gegen die Ladungsdichte pro Fläche ergibt, mithilfe des faradayschen Gesetzes, eine Steigung von  $1140 \mu\text{g}/\text{C}$ . Aus den berechneten Daten der EQCM-Messung wird eine Steigung von  $1118 \mu\text{g}/\text{C}$  erhalten. Nimmt man an, dass die Stromausbeute der Abscheidung 100% ist, so ergeben die berechneten Werte aus den EQCM-Messungen eine Abweichung von ungefähr 2 Prozent.

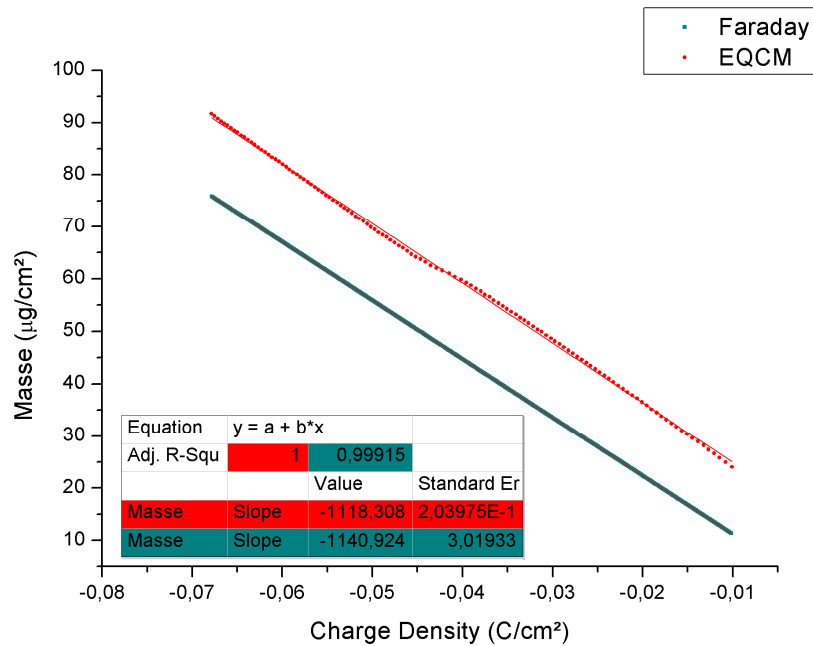


Abbildung 54: Vergleich und Berechnung der Steigungen aus dem faradayschen Gesetz sowie aus den EQCM-Messungen der Silberabscheidung.

In Abbildung 55 ist die berechnete und um den Beitrag der Flüssigkeit bereinigte Masse pro Fläche aus den Messungen der elektrochemischen Quarzmikrowaage sowie die Stromdichte aus dem cyclischen Voltammogramm gegen das Potential dargestellt. Wie bereits in Abbildung 52 diskutiert, korreliert die Masseänderung der EQCM mit der Reduktion und der Oxidation der Silberspezies.

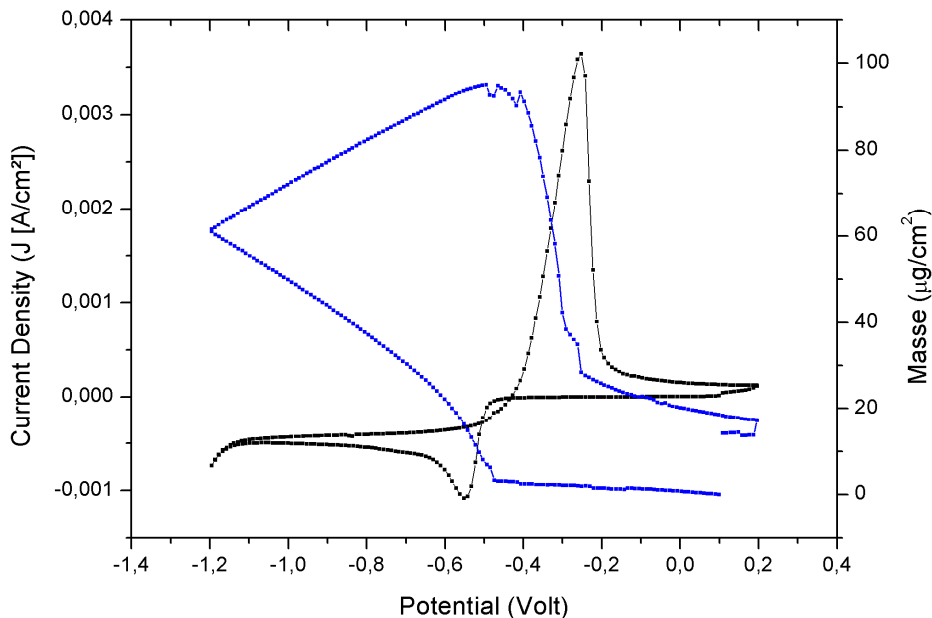


Abbildung 55: Auftragung der berechneten Masse pro Fläche und der Stromdichte J des cyclischen Voltammogramms des Silberelektrolyts mit einer Konzentration von 10 mmol/l AgNO<sub>3</sub>, 90 mmol/l KNO<sub>3</sub> und 400 mmol/l NH<sub>3</sub> bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeiten von 10 mV/s in negativer Richtung mit Startpunkt bei +0,1 Volt. RE = Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; AE = Kohlenstoff; GE = Platindraht.





## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine elektrochemische Quarzmikrowaage entwickelt. Die Besonderheit dieser EQCM liegt darin, dass nicht die Frequenzänderung eines Schwingkreises gemessen wird und somit ein aktiv schwingender Quarz benötigt wird, sondern die Änderung der Impedanz in der Nähe der Resonanzfrequenz. Durch die Messung der Transferfunktion ist es möglich, Metallabscheidungen nahezu in Echtzeit zu verfolgen. Zudem ist es möglich hochviskose Flüssigkeiten zu untersuchen.

Der elektronische Schaltkreis wurde von Rolf Lauer angefertigt und mit ihm zusammen im Laufe der Entwicklung mehrmals modifiziert. Der Schwingkreis in Kombination mit dem Quarz und dem Messkondensator, welche zusammen den komplexen Spannungsteiler bilden, werden mithilfe der Software LabVIEW und einer Datenkarte von National Instruments angesteuert. Der Datenfit zur Auswertung der gemessenen Transferfunktionen wurde in MATLAB realisiert. Die Messzelle wurde im Rahmen dieser Arbeit entworfen und in Zusammenarbeit mit Johann Schlegl konstruiert.

Die Ergebnisse der Zuckerlösungen sowie die Ergebnisse der Silberabscheidung zeigen, dass die entwickelte EQCM sinnvolle Interpretationen zu den erhaltenen Resultaten zulässt. Zur weiteren Evaluierung der EQCM sind Messungen in verschiedenen hochviskosen Flüssigkeiten wie die Untersuchung der Aluminiumabscheidung aus dem System  $\text{EMImCl}/\text{AlCl}_3$  oder der Zinkabscheidung aus dem System  $\text{ChCl}/\text{ZnCl}_2$  geplant.

Als nächste Modifikation des Schwingkreises wäre es sinnvoll, den Frequenzbereich so zu justieren, dass die Grundresonanzfrequenz des Schwingquarzes am oberen Ende der Bandbreite liegt, da sich die verschiedenen Beladungszustände mit einer Frequenzverschiebung nach unten äußern. Dadurch kann auch der Trimmkondensator eliminiert werden, zumal die Bandbreite des Schwingkreises ausreichend ist. Durch diese Maßnahme sollte das Signal, welches am Schwingquarz anliegt einen besseren sinusförmigen Verlauf bekommen. Wie aus dem Datenfit ersichtlich, gibt die Transferfunktion des Schaltbildes das Verhalten des Quarzes nicht exakt wieder. Ein Grund könnte sein, dass der Quarz nicht ausreichend von den Einflüssen anderer Bauteile entkoppelt ist.



## 6. Literaturverzeichnis

1. G. Sauerbrey, *J.Physik.*, **155** (1959).
2. C. Lu and A. W. Czanderna, *Application of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances*, p. 251, Elsevier (1984).
3. C. Lu and O. Lewis, *J.Appl.Phys.*, **43**, 11 (1972).
4. E. Benes, *J.Appl.Phys.*, **56**, 3 (1984).
5. T. Nomura and M. Okuhara, *Anal.Chim.Acta.*, **142** (1982).
6. S. Bruckenstein and M. Shay, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **188**, 1 (1985).
7. K. Keiji Kanazawa and J. G. Gordon II, *Anal.Chim.Acta.*, **175** (1985).
8. H. Muramatsu, E. Tamiya and I. Karube, *Anal.Chem.*, **60**, 19 (1988).
9. H. Muramatsu, X. Ye, M. Suda, T. Sakuhara and T. Ataka, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **322**, 1-2 (1992).
10. D. A. Buttry and M. D. Ward, *Chem. Rev.*, **92**, 6 (1992).
11. R. Schumacher, A. Müller and W. Stöckel, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **219**, 1 (1987).
12. R. Schumacher, *Angew. Chem.*, **102**, 4 (1990).
13. R. Schumacher, *Chem. Unserer Zeit.*, **33**, 5 (1999).
14. L. Daikhin and M. Urbakh, *Faraday Discuss.*, **107** (1997).
15. S. J. Martin, V. E. Granstaff and G. C. Frye, *Anal.Chem.*, **63**, 20 (1991).
16. H. L. Bandey, S. J. Martin, R. W. Cernosek and A. R. Hillman, *Anal.Chem.*, **71**, 11 (1999).
17. R. W. Cernosek, S. J. Martin, A. R. Hillman and H. L. Bandey, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Control.*, **45**, 5 (1998).
18. R. Lucklum, C. Behling, R. W. Cernosek and S. J. Martin, *J.Phys.D.*, **30**, 3 (1997).
19. D. Johannsmann, K. Mathauer, G. Wegner and W. Knoll, *Physical Review B.*, **46**, 12 (1992).

20. D. Johannsmann, *J.Appl.Phys.*, **89**, 11 (2001).
21. R. Etchenique and E. Calvo, *Electrochemistry communications.*, **1**, 5 (1999).
22. E. J. Calvo, R. Etchenique, P. N. Bartlett, K. Singhal and C. Santamaria, *Faraday Discuss.*, **107** (1997).
23. B. Gollas, J. M. Elliott and P. N. Bartlett, *Electrochim. Acta.*, **45**, 22-23 (2000).
24. B. Gollas, P. N. Bartlett and G. Denuault, *Anal. Chem.*, **72**, 2 (2000).
25. M. Rodahl and B. Kasemo, *Rev.Sci.Instrum.*, **67**, 9 (1996).
26. M. A. Cooper and V. T. Singleton, *J. Mol. Recognit.*, **20**, 3 (2007).
27. W. G. Cady, *Piezoelectricity: An introduction to the theory and application of electromechanical phenomena in crystals*, McGraw-Hill (1946).
28. B. Neubig and W. Briese, *Das große Quarzkochbuch*, Franzis (1997).
29. J. F. Rosenbaum, *Bulk acoustic wave theory and devices*, Artech House Boston (1988).
30. W. Mason, *Bell System Technical Journal.*, **30**, 2 (1951).
31. H. Fritze and H. Tuller, *Appl.Phys.Lett.*, **78**, 7 (2001).
32. J. Elam and M. Pellin, *Anal.Chem.*, **77**, 11 (2005).
33. K. Haruta, W. Spencer, (1966).
34. S. Butterworth, *Proceedings of the Physical Society of London.*, **27**, 1 (1914).
35. K. Van Dyke, *Radio Engineers, Proceedings of the Institute of.*, **16**, 6 (1928).
36. E. J. Calvo, C. Danilowicz and R. Etchenique, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 22 (1995).
37. R. Etchenique, *Dissertation.*, (1998).
38. H. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer and T. Hirth, *Kunststoffe*, Springer (2008).
39. W. Georgi and E. Metin, *Einführung in LabVIEW*, Hanser Verlag (2007).
40. M. Asadi, *Beet-sugar handbook*, John Wiley & Sons (2006).
41. G. Inzelt, A. Lewenstam and F. Scholz, *Handbook of reference electrodes*, Springer (2013).

42. M. Palomar-Pardavé, M. T. Ramírez, I. González, A. Serruya and B. R. Scharifker, *J.Electrochem.Soc.*, **143**, 5 (1996).

43. M. Miranda-Hernández, M. Palomar-Pardavé, N. Batina and I. González, *J Electroanal Chem.*, **443**, 1 (1998).

44. W. W. Lee, H. S. White and M. D. Ward, *Anal.Chem.*, **65**, 22 (1993).



## 7. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Piezoelektrischer Effekt am Beispiel von $\alpha$ -Quarz [28].	5
Abbildung 2: Kristallstruktur und enantiomorphe Formen von $\alpha$ -Quarz [27].	9
Abbildung 3: Schnittwinkel und Frequenzbereich gebräuchlicher Schwingquarze [28].	10
Abbildung 4: Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Quarzschnitte (Ordinate = Frequenzänderung in ppm) [27].	11
Abbildung 5: Abhängigkeit der Frequenzänderung von Temperatur und Schnittwinkel von AT-cut Quarzen [30].	11
Abbildung 6: Temperaturkoeffizient von Quarz und Galliumphosphat [32].	14
Abbildung 7: Kontaktierter Schwingquarz.	15
Abbildung 8: Stehende Welle in einem Schwingquarz (natürliche Resonanzfrequenz und 3. Oberton) [15].	15
Abbildung 9: Frequenzspektrum eines 3,2 MHz AT-cut Quarzes [33].	16
Abbildung 10: Wellenausbreitung in einem akustischen Medium [29].	17
Abbildung 11: 2-Port-Ersatzschaltbild des akustischen Verhaltens eines nicht piezoelektrischen Mediums [29].	18
Abbildung 12: 3-Port-Ersatzschaltbild nach Mason eines piezoelektrisches Resonator [29].	19
Abbildung 13: Mechanisches (links) und elektrisches Modell (Mitte) des Schwingquarzes und sowie das elektronische Schaltzeichen (rechts).	20
Abbildung 14: Impedanzverlauf eines Schwingquarzes. Bei $f_s$ befindet sich die Serienresonanzfrequenz, welche einem Impedanzminimum entspricht. Bei $f_p$ befindet sich die Parallelresonanzfrequenz, die einem Impedanzmaximum entspricht. Bei den beiden Resonanzfrequenzen ist $X_L = X_C$ .	21
Abbildung 15: Querschnitt eines Schwingquarzes mit einer abgeschiedenen Schicht in Kontakt mit einer Flüssigkeit. Der Quarz wird durch eine angelegte Wechselspannung zum Schwingen mit der Auslenkung $u_x$ angeregt. Die aufgedampften Elektroden sind im Vergleich zur anhaftenden Schicht zu vernachlässigen. Die physikalischen Eigenschaften des Quarzes werden durch das Schermodul $\mu_q$ und die Dichte $\rho_q$ beschrieben. Die der anhaftenden Schicht mit $\rho_s$ und die der Flüssigkeit durch die Dichte $\rho$ und die Viskosität $\eta$ . Sofern die starre anhaftende Schicht dünn ist im Vergleich zur Schichtdicke des Quarzes, kann sie als dessen Erweiterung interpretiert werden. An der Oberfläche wird durch die Scherbewegung ein Flüssigkeitsfilm mitgerissen, der in y-Richtung durch eine gedämpfte Welle beschrieben werden kann und abhängig von den Eigenschaften der Flüssigkeit ist [17].	22
Abbildung 16: Ersatzschaltbild nach Mason (TLM, links) und erweitertes BvD-Ersatzschaltbild (rechts) [16].	25
Abbildung 17: Quarzresonator mit einer viskoelastischen Schicht (links). Die viskoelastische Schicht ist dünner als die Abklinglänge der akustischen Wellenlänge. Die Welle wird daher an der Grenzfläche mit Luft reflektiert. Rechts ist die Darstellung der viskoelastischen Schicht im TLM [17].	28
Abbildung 18: Elektrisches Schaltbild des komplexen Spannungsteilers [36].	29
Abbildung 19: Schwingkreis der EQCM.	33
Abbildung 20: Quarzeingang und $V_{in}$ bzw. $V_{out}$ .	34
Abbildung 21: Signal am Quarzeingang und am Triggerausgang.	35

Abbildung 22: Messung aller Ein- und Ausgänge der EQCM in Kontakt mit einer Zuckerlösung .....	35
Abbildung 23: Setup der EQCM für elektrochemische Untersuchungen ([37]) .....	37
Abbildung 24: Verbindungsteil zwischen EQCM und Potentiostat/Galvanostat (links) und Schwingquarz mit Steckkontakten (rechts) .....	37
Abbildung 25: 10 MHz AT-geschnittener Quarzkristall mit Gold bzw. Kohlenstoffelektrode ..	38
Abbildung 26: Längsschnitt durch die Messzelle .....	40
Abbildung 27: Detailskizze der Messzelle: links von oben, rechts von unten .....	40
Abbildung 28: Bodenplatte der Messzelle .....	41
Abbildung 29: Komponenten der Messzelle .....	41
Abbildung 30: Betriebsbereite Messzelle mit Temperiereinheit .....	42
Abbildung 31: Blockdiagramm der Frequenzmessung und Speicherung des Frequenzvektors .....	44
Abbildung 32: Frontpanel der Spannungsrampe und Frequenzmessung .....	45
Abbildung 33: Blockdiagramm der Datenerfassung der Transferfunktionsmessung .....	46
Abbildung 34: Blockdiagramm der Datenverarbeitung der Transferfunktionsmessung .....	47
Abbildung 35: Blockdiagramm der Datenspeicherung der Transferfunktionsmessung .....	47
Abbildung 36: Frontpanel der Transferfunktionsmessung .....	48
Abbildung 37: Setup für eine EQCM-Messung .....	49
Abbildung 38: Setup für eine EQCM-Messung in Kombination mit der cyclischen Voltammetrie .....	49
Abbildung 39: Darstellung der beiden Transferfunktionen mit und ohne Entkopplungskondensator ( $R = 100 \text{ Ohm}$ , $L = 8,9 \text{ mH}$ , $C_0 = 14,5 \text{ pF}$ und $C = 28,5 \text{ fF}$ ) .....	52
Abbildung 40: Variation der Induktivität $L$ im Bereich von $8,88 \text{ mH} - 8,92 \text{ mH}$ ( $R = 100 \text{ Ohm}$ , $C_0 = 14,5 \text{ pF}$ und $C = 28,5 \text{ fF}$ ) .....	53
Abbildung 41: Variation des Widerstandes $R$ im Bereich von $100 \text{ Ohm} - 600 \text{ Ohm}$ ( $L = 8,9 \text{ mH}$ , $C_0 = 14,5 \text{ pF}$ und $C = 28,5 \text{ fF}$ ) .....	54
Abbildung 42: Änderung des Entkopplungskondensator der erweiterten Transferfunktion im Bereich von $5 \text{ pF} - 80 \text{ pF}$ ( $R = 100 \text{ Ohm}$ , $L = 8,9 \text{ mH}$ , $C_0 = 14,5 \text{ pF}$ und $C = 28,5 \text{ fF}$ ) .....	55
Abbildung 43: Variation von $C_0$ im Bereich $5 \text{ pF} - 50 \text{ pF}$ ( $R = 100 \text{ Ohm}$ , $L = 8,9 \text{ mH}$ und $C = 28,5 \text{ fF}$ ) .....	56
Abbildung 44: Datenfit der Saccharoselösungen (0%, 10%, 20% und 30%) in MATLAB. Die roten Messkurven geben die Rohdaten der gemessenen Transferfunktionen der Lösungen wieder. Je höher die Konzentration des Disaccharids, desto höher die Viskosität und die Dichte und desto stärker ist die Dämpfung und die Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen. Die grünen Kurven stellen die gefitteten Werte der Transferfunktion mit Entkopplungskondensator dar. Die magentafarbenen Kurven den Datenfit ohne Berücksichtigung von $C_k$ .....	61
Abbildung 45: Werte von $R$ und $L$ aufgetragen gegen die jeweiligen Transferfunktionen. ....	62
Abbildung 46: Auftragung der Werte von $L$ gegen $R$ der Saccharoselösungen .....	63
Abbildung 47: Auftragung der Werte von $R$ und $\Delta X_L$ gegen die Wurzel aus dem Produkt von Dichte und Viskosität der verschiedenen Saccharoselösungen. ....	63
Abbildung 48: Cyclisches Voltammogramm des Silberelektrolyts mit einer Konzentration von $10 \text{ mmol/l AgNO}_3$ , $90 \text{ mmol/l KNO}_3$ und $20 \text{ mmol/l NH}_3$ bei verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten in negativer Richtung mit Startpunkt bei $-0,15 \text{ Volt}$ . RE = $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-}$ ; AE = Kohlenstoff; GE = Platindraht .....	64



Abbildung 49: Cyclisches Voltammogramm des Silberelektrolyten mit einer Konzentration von 10 mmol/l AgNO <sub>3</sub> , 90 mmol/l KNO <sub>3</sub> und 20 mmol/l NH <sub>3</sub> bei verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten in negativer Richtung mit Startpunkt bei -0,1 Volt. RE = Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; AE = Gold; GE = Platindraht. ....	64
Abbildung 50: Cyclisches Voltammogramm des Silberelektrolyts mit einer Konzentration von 10 mmol/l AgNO <sub>3</sub> , 90 mmol/l KNO <sub>3</sub> und 200 mmol/l NH <sub>3</sub> bei verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten in negativer Richtung mit Startpunkt bei +0,2 Volt. RE = Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; AE = Gold; GE = Platindraht. ....	65
Abbildung 51: Cyclisches Voltammogramm des Silberelektrolyts mit einer Konzentration von 10 mmol/l AgNO <sub>3</sub> , 90 mmol/l KNO <sub>3</sub> und 400 mmol/l NH <sub>3</sub> bei verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten in negativer Richtung mit Startpunkt bei +0,1 Volt. RE = Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; AE = Kohlenstoff; GE = Platindraht. ....	66
Abbildung 52: Auftragung von $R$ und $\Delta X_L$ sowie der Stromdichte $J$ gegen die Potentialänderung des cyclischen Voltammogramms des Silberelektrolyts mit einer Konzentration von 10 mmol/l AgNO <sub>3</sub> , 90 mmol/l KNO <sub>3</sub> und 400 mmol/l NH <sub>3</sub> bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeiten von 10 mV/s in negativer Richtung mit Startpunkt bei +0,1 Volt. RE = Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; AE = Kohlenstoff; GE = Platindraht.....	67
Abbildung 53: Gegenüberstellung der aus den faradayschen Gleichungen berechneten Masse und der Masse, die aus den EQCM-Messungen berechnet wurde. ....	68
Abbildung 54: Vergleich und Berechnung der Steigungen aus dem faradayschen Gesetz sowie aus den EQCM-Messungen der Silberabscheidung.....	69
Abbildung 55: Auftragung der berechneten Masse pro Fläche und der Stromdichte $J$ des cyclischen Voltammogramms des Silberelektrolyts mit einer Konzentration von 10 mmol/l AgNO <sub>3</sub> , 90 mmol/l KNO <sub>3</sub> und 400 mmol/l NH <sub>3</sub> bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeiten von 10 mV/s in negativer Richtung mit Startpunkt bei +0,1 Volt. RE = Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; AE = Kohlenstoff; GE = Platindraht.....	69

## 8. Tabellenverzeichnis

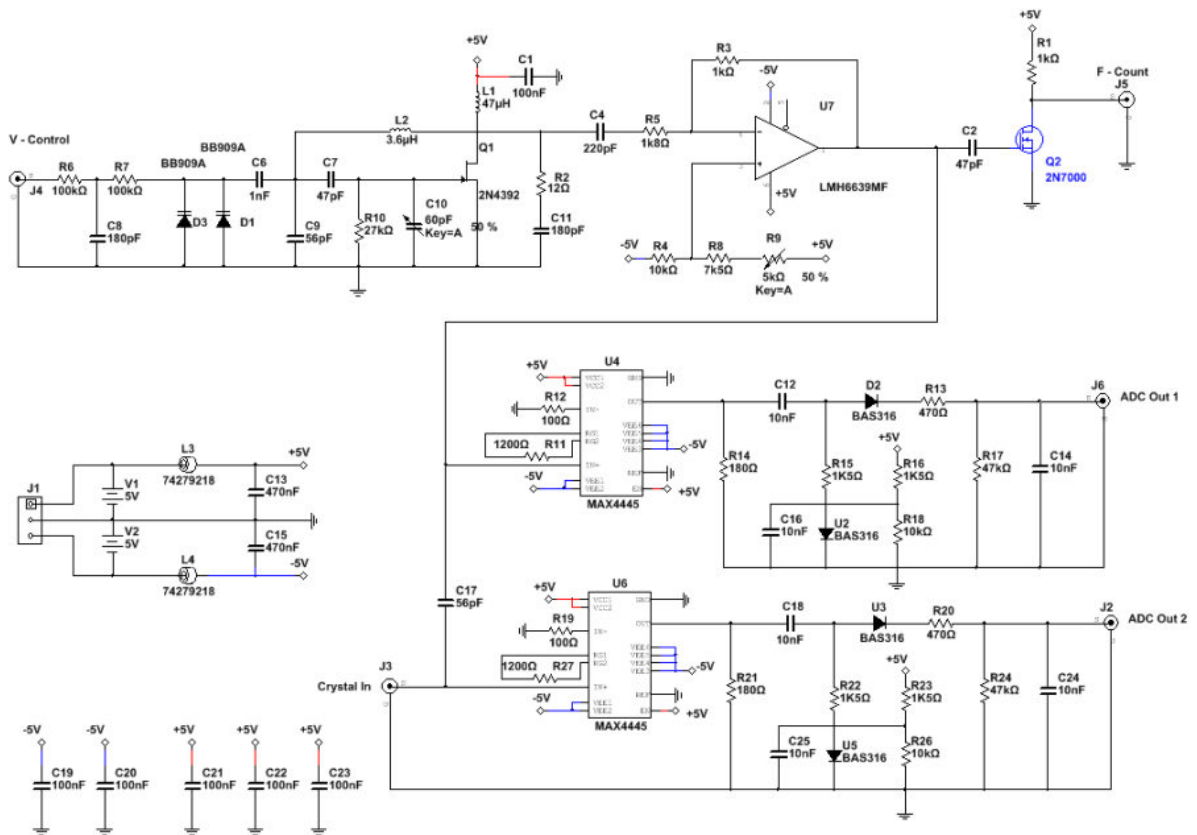
Tabelle 1: Piezoelektrische Matrix [27]. .....	7
Tabelle 2: Piezoelektrische Konstanten für $\alpha$ -Quarz [27].....	8
Tabelle 3: Schwingungsformen der Quarzkristalle [29].....	12
Tabelle 4: Dichte und Viskosität der Zuckerlösungen bei 20°C ([40]).....	59

# 9. Anhang

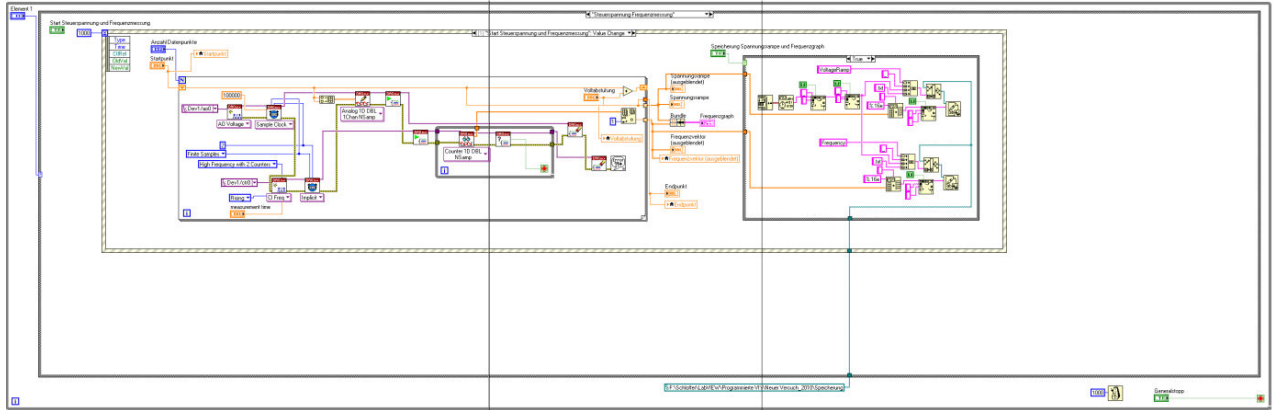
## Anhang 1: Oberflächenimpedanz $Z_s$ verschiedener Beladungssituationen der Quarzresonatoroberfläche [16].

surface perturbation	surface mechanical impedance ( $Z_s$ )	variable parameters
unperturbed	0	
ideal mass layer	$j\omega\rho_s$	$\rho_s$
semi-infinite Newtonian fluid	$(\omega\rho_f\eta/2)^{1/2} (1 + j)$	$\rho_f, \eta$
semi-infinite Maxwellian fluid	$(j\omega\rho_f\eta_0/(1 + j\omega\tau))^{1/2}$	$\rho_f, \eta_0, \tau$
semi-infinite viscoelastic layer	$(G\rho_f)^{1/2}$	$G', G'', \rho_f$
finite viscoelastic film	$(G\rho_f)^{1/2} \tanh(\gamma h_f)$	$G', G'', \rho_f, h_f$
ideal mass layer + semi-infinite Newtonian fluid	$j\omega\rho_s + (\omega\rho_f\eta/2)^{1/2} (1 + j)$	$\rho_s, \rho_f, \eta$
ideal mass layer + semi-infinite Maxwellian fluid	$j\omega\rho_s + (j\omega\rho_f\eta_0/(1 + j\omega\tau))^{1/2}$	$\rho_s, \rho_f, \eta_0, \tau$
ideal mass layer + semi-infinite viscoelastic layer	$j\omega\rho_s + (G\rho_f)^{1/2}$	$\rho_s, G', G'', \rho_f$
ideal mass layer + finite viscoelastic layer	$j\omega\rho_s + (G\rho_f)^{1/2} \tanh(\gamma h_f)$	$\rho_s, G', G'', \rho_f, h_f$
multiple viscoelastic layers	$Z_c^{(n)} \left[ \frac{Z_c^{(n+1)} \cosh(\gamma^{(n)} h_f^{(n)}) + Z_c^{(n)} \sinh(\gamma^{(n)} h_f^{(n)})}{Z_c^{(n)} \cosh(\gamma^{(n)} h_f^{(n)}) + Z_c^{(n+1)} \sinh(\gamma^{(n)} h_f^{(n)})} \right]$	$G', G'', \rho_f, h_f, \rho_f, \eta$
ideal mass layer + multiple viscoelastic layers	$j\omega\rho_s + Z_c^{(n)} \left[ \frac{Z_c^{(n+1)} \cosh(\gamma^{(n)} h_f^{(n)}) + Z_c^{(n)} \sinh(\gamma^{(n)} h_f^{(n)})}{Z_c^{(n)} \cosh(\gamma^{(n)} h_f^{(n)}) + Z_c^{(n+1)} \sinh(\gamma^{(n)} h_f^{(n)})} \right]$	$\rho_s, G', G'', \rho_f, h_f, \rho_f, \eta$

## Anhang 2: Elektronischer Schaltplan der EQCM



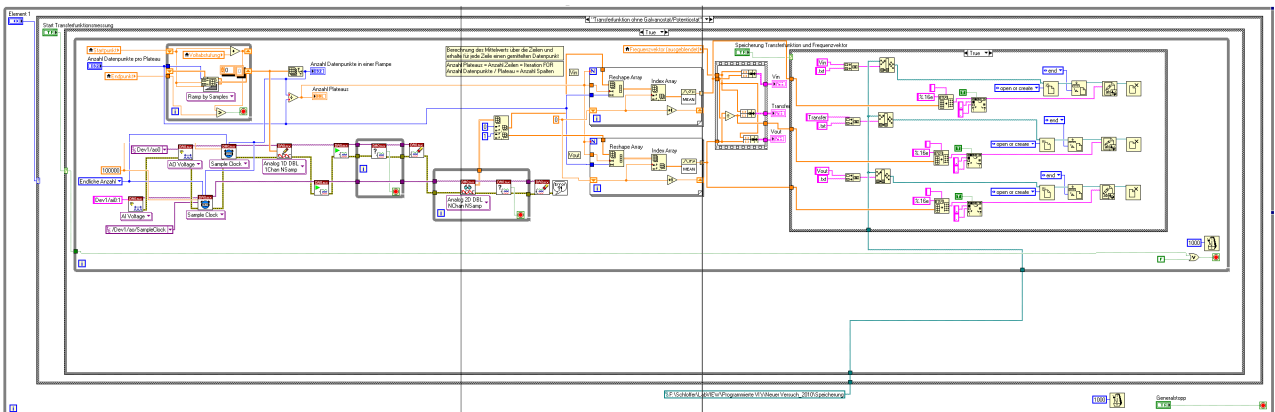
Anhang 3: Blockdiagramm der Frequenzmessung: Case „Steuerspannung-Frequenzmessung“



Anhang 4: Blockdiagramm der Frequenzmessung: Case „Timeout“



Anhang 5: Blockdiagramm der Transferfunktionsmessung ohne Potentiostat/Galvanostat



Anhang 6: Frontpanel der Transferfunktionsmessung ohne Potentiostat/Galvanostat



Anhang 7: Blockdiagramm der Transferfunktionsmessung mit Potentiostat/Galvanostat

