

**Aufbau eines Laser-Vibrometer-Messsystems zur  
Hochtemperatur-Charakterisierung von  
Sensorkomponenten**

D i s s e r t a t i o n  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt von  
**Dipl.-Phys. Silja Schmidtchen**  
aus Nienburg / Weser

genehmigt von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der  
Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

29. Oktober 2013

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. Diethelm Johannsmann  
Hauptberichterstatter: Prof. Dr. Holger Fritze  
Mitberichterstatter: Prof. Dr. Leonhard Reindl

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Zielsetzung . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Stand der Forschung</b>	<b>7</b>
2.1	Methoden zur Bestimmung von Schwingungsamplituden . . . . .	7
2.2	Vibrometrie . . . . .	9
2.3	Resonatoren . . . . .	18
2.4	Sensoreffekte . . . . .	33
2.5	Expansionseffekte . . . . .	44
<b>3</b>	<b>Realisierung eines Laser-Doppler-Vibrometer-Messsystems</b>	<b>51</b>
3.1	Das Messsystem . . . . .	52
3.2	Software . . . . .	64
3.3	Auswertung . . . . .	69
<b>4</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>79</b>
4.1	Probenpräparation . . . . .	79
4.2	Mechanische Auslenkung . . . . .	89
4.3	Impedanzspektroskopie . . . . .	94

<b>5 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>95</b>
5.1 Test des Messsystems . . . . .	95
5.2 Resonatoren . . . . .	99
5.3 Chemo-mechanische Expansionseffekte . . . . .	124
<b>6 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>137</b>
<b>A Der Doppler-Effekt</b>	<b>143</b>
<b>B Piezoelektrische Materialgleichungen und Abhängigkeiten</b>	<b>145</b>
<b>C Zirkonoxid als Sauerstoff-Pumpe</b>	<b>147</b>
<b>D Änderung der Anregungsspannung / <math>p_{O_2}</math></b>	<b>149</b>
<b>E Gerätedaten</b>	<b>153</b>
Symbolverzeichnis	159
Literaturverzeichnis	160
Liste der eigenen Veröffentlichungen	175
Eidesstattliche Erklärungen	178
Danksagung	180

# Kapitel 1

## Einleitung

### Motivation

Der stetig steigende Energiebedarf und die damit verbundene Umweltbelastung erfordern effizientere Prozesse in der Energiewandlung und eine umweltfreundlichere Fertigung in der industriellen Produktion. Besonders die dabei allgegenwärtigen Hochtemperatur-Verbrennungsprozesse bieten ein hohes Potential für eine Optimierung hinsichtlich Effizienz, Schadstoffausstoß und Betriebskosten.

In diesem Zusammenhang ist eine präzise *In-situ*-Überwachung der Verbrennungsparameter, wie z. B. Temperatur, Druck und Zusammensetzung der Verbrennungsgase, erforderlich. Da diese idealerweise direkt am Prozessort stattfinden soll, müssen Sensoren für die Messung dieser Parameter neben hoher Sensitivität, geringer Größe und Kosteneffizienz vornehmlich eine hohe chemische und thermische Stabilität aufweisen. Die derzeit gebräuchlichen Sensoren werden diesen Anforderungen nur unzureichend gerecht. Somit ist die Entwicklung neuer Sensoren ein entscheidender Aspekt bei der oben genannten Prozessoptimierung. Hierfür muss einerseits die Eignung neuer Materialien, die auch im Hochtemperaturbereich von mehr als 500 °C bis zu 1500 °C anwendbar sind, überprüft werden. Andererseits müssen bestehende Sensorkonzepte verbessert werden, um eine höhere Empfindlichkeit und Selektivität bereitzustellen und so eine präzisere Detektion der Verbrennungsgase zu ermöglichen. Dies kann z. B. durch Strukturierung oder Miniaturisierung erreicht werden.

Aus der Vielzahl an derzeit bestehenden Sensorkonzepten soll hier das Augenmerk auf drei Bereiche gelegt werden:

Zum einen werden resonante Sensoren charakterisiert, bei denen die Änderung der elektromechanischen Eigenschaften dieser piezoelektrischen Materialien als Messgröße genutzt wird. Zum anderen werden Sensorschichten betrachtet, deren resistive Eigenschaften zur Sensorik genutzt werden. Außerdem können die chemo-mechanischen Expansionseffekte von dünnen Schichten für die Aktorik im Hochtemperaturbereich eingesetzt werden.

Resonante Sensorkonzepte, die auf hochtemperaturstabilen piezoelektrischen Materialien basieren, bieten ein hohes Potential für den Einsatz im Hochtemperaturbereich. In den letzten Jahren hat sich der Langasit als ein dafür geeignetes Material herausgestellt, da er sich durch einen hohen Schmelzpunkt, gute chemische und thermische Stabilität sowie hohe Gütefaktoren auszeichnet. In Kombination mit keramischen Sensorschichten, wie Titanoxid oder Ceroxid, können selektive Sensoren basierend auf dem Mikrowaageprinzip für die Gasetektion im Hochtemperaturbereich geschaffen werden. Eine Herangehensweise, um die Sensitivität von resonanten Sensoren zu erhöhen, ist die Anpassung der Sensorgeometrien. Auf diese Art können durch den Resonatorrand und die Halterung hervorgerufene Dämpfungseffekte minimiert werden.

Resistive Sensoren basieren auf dünnen Schichten, die ihre physikalischen Eigenschaften, wie die Leitfähigkeit, in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Umgebungsgases ändern. Solche Sensoren weisen zwar eine hohe Sensitivität auf, besitzen aber auch eine hohe Querempfindlichkeit.

Resistive Sensorschichten lassen sich mit dem resonanten Sensorprinzip, das heißt mit piezoelektrischen Resonatoren, kombinieren, um so eine Erhöhung der Selektivität zu erzielen. Werden solche Schichten auf Resonatoren aufgebracht, so kann mit einem geeigneten Sensorlayout die Leitfähigkeitsänderung genutzt werden, um eine Veränderung der Elektrodenfläche zu erzielen. Auf diese Weise kann über die Veränderung der Resonanzeigenschaften des Resonators auf die umgebende Atmosphäre geschlossen werden. Die Erhöhung der Selektivität von solchen Sensoren kann durch Miniaturisierung und die Bildung von Sensorarrays mit verschiedenen gassensitiven Schichten erwartet werden.

Die Nutzung von chemo-mechanischen Expansionseffekten dünner Metalloxidschichten ist für die Anwendung als Aktuatoren im Hochtemperaturbereich vorstellbar. Derartige Dünnschichtsysteme zeichnen sich durch eine hohe Temperaturstabilität aus. Metalloxidschichten weisen eine starke relative Gitterverzerrung unter Einfluss reduzierender Atmosphären auf. Aufgrund einer sich dadurch ändernden Schichtspannung resultiert aus der Expansion der Schichten eine signifikante Verbiegung des Substrates.

## 1.1 Zielsetzung

Für die geforderte Entwicklung und Optimierung von Sensoren für den Hochtemperaturbereich ist ein präzises Verständnis der Sensorprinzipien sowie eine genaue Kenntnis der physikalischen Eigenschaften der Resonatoren und Sensorschichten und deren Temperaturabhängigkeiten erforderlich. In Hinblick auf die genannte Verringerung von Dämpfungseffekten und die Bildung von Sensorarrays ist eine Untersuchung der mechanischen Auslenkung sowie der Schwingungsverteilung und deren Abhängigkeit von den Geometrien der Resonatoren, der Elektroden und ggf. Sensorschichten notwendig. Daher soll eine nicht-invasive Methode zur *In-situ*-Messung von lateralen und horizontalen mechanischen Auslenkungen unter extremen Bedingungen bereitgestellt werden. Eine vergleichbare Methode wurde, soweit bekannt, bisher nicht anderweitig vorgestellt.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Realisierung eines solchen Messsystems, welches die Charakterisierung der Schwingungseigenschaften verschiedener Sensorkomponenten bei hohen Temperaturen und unterschiedlichen Gaszusammensetzungen ermöglicht. Die einzelnen Arbeitspunkte werden im Folgenden beschrieben.

**Realisierung des Messsystems** – Mit dem entwickelten System soll die ortsaufgelöste Bestimmung der mechanischen Auslenkungen der Komponenten bei den genannten Umgebungsbedingungen realisiert werden.

Zu diesem Zweck soll in dieser Arbeit ein Laser-Doppler-Interferometer (Vibrometer) eingesetzt werden. Eine der Anforderungen an das Gesamtsystem ist die Messung von periodischen Auslenkungen in einem Frequenzbereich von 0,2 Hz bis 10 MHz. Die zu messenden Auslenkungen liegen dabei in der Größenordnung von einigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern, so dass eine hohe Auflösung notwendig ist. Die Detektion soll unabhängig von der Geometrie der zu messenden Bauteile möglich sein. Die Richtung der Auslenkung – senkrecht bzw. parallel zur Oberfläche – darf keine Einschränkung darstellen. Weiterhin soll das System derart ausgelegt sein, dass eine kontinuierliche Messung bei sich verändernden Umgebungsparametern, zum Beispiel Temperatur, Druck und Gasatmosphäre, durchgeführt werden kann. Die Entkopplung des Systems von unerwünschten externen Einflüssen, wie mechanischen Schwingungen oder thermischen und elektrischen Einstreuungen, muss ebenfalls gewährleistet sein. Um die gewünschte Messung der räumlichen Verteilung der Schwingung zu ermöglichen, soll ein automatisiertes Positioniersystem mit hoher Auflösung entwickelt werden. Mit dem Messaufbau soll es weiterhin möglich sein,

parallel zu den Auslenkungsmessungen Impedanzspektren aufzunehmen. Für einen effizienten Messablauf ist eine Automatisierung der Prozeduren sinnvoll; die Entwicklung der dazu notwendigen Programme und Routinen ist ebenfalls Teil dieser Arbeit.

**Überprüfung des Messsystems an Beispielen** – Anhand von Messungen an einigen piezoelektrischen Wandlern, wird das System überprüft. Dies dient der Verifizierung der Anwendbarkeit und der Auflösungsgrenzen des Systems.

Hierfür wird einerseits die mechanische, periodische Auslenkung von definierten Piezo-Aktuatoren mit dem Vibrometer bestimmt und mit der über interne Dehnungsmessstreifen gemessenen Auslenkung verglichen. Andererseits wird das System getestet, indem aus der gemessenen Auslenkung die piezoelektrische Materialkonstante  $d_{33}$  eines bekannten Materials bestimmt wird.

**Charakterisierung von Sensorkomponenten** – Mit dem entwickelten Messsystem soll eine Verbesserung bestehender Sensorkonzepte erzielt sowie die Eignung neuer Materialien und Konzepte geprüft werden. Daher werden unterschiedliche piezoelektrische Langasit-basierte Resonatoren hinsichtlich ihres Schwingungsverhaltens bei hohen Temperaturen charakterisiert.

Der erste Teil der Arbeit umfasst eine Analyse der verschiedenen Schwingungsmoden mithilfe von orts aufgelösten Messungen. Die Untersuchung der Schwingungseigenschaften resonanter Sensoren in Abhängigkeit von der Temperatur gibt Aufschluss über die mechanischen und elastischen Eigenschaften sowie die Verluste des Materials. Um eine Erhöhung der Sensitivität durch die Anpassung der Sensorgeometrien zu erreichen, ist eine genaue Kenntnis der Schwingungsverteilung und deren Abhängigkeit von den Geometrien der Resonatoren, der Elektroden und ggf. Sensorschichten notwendig. Diese Zusammenhänge werden ebenfalls mit dem System bestimmt, um so eine Verbesserung der Sensorgeometrien zu erreichen. Die Ergebnisse der Messungen der Schwingungsprofile sollen es weiterhin ermöglichen, bekannte Modelle über die Schwingungseigenschaften von Resonatoren experimentell zu verifizieren und in den Hochtemperaturbereich zu übertragen.

Mit einem speziellen Sensordesign wird die Abhängigkeit der Schwingungsamplitude von resistiven Sensoren vom Sauerstoff-Partialdruck untersucht. Dabei wird der Einfluss der Leitfähigkeitsänderung der Schicht auf die effektive Elektrodenfläche und eine daraus resultierende Veränderung der Sensitivitätsverteilung des Resonators mit dem Vibrometersystem überprüft.

Um die Nutzbarkeit von chemo-mechanischen Expansionseffekten dünner Metalloxidschichten zu untersuchen, ist die Bestimmung der genauen Ausdehnung

zweckmäßig. Es wird erwartet, dass mit geringem energetischen Aufwand zur Erzeugung der Expansion der Schicht eine vergleichsweise hohe und präzise regulierbare Substratverbiegung erzielt werden kann. Die Abhängigkeiten der Schichtexpansion und Substratverbiegung von verschiedenen Parametern, wie Temperatur und Schichtdicke, werden mit dem Messsystem untersucht.

Die Funktionsweise, Konstruktion und Programmierung des Systems wird in dieser Arbeit erläutert. Die zum Verständnis der Funktionsweise notwendigen Grundlagen werden zusammenfassend dargestellt und es wird weiterhin auf die Realisierung der mechanischen und elektronischen Komponenten, der Programme sowie auf die Anwendung des Systems eingegangen. Der Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Entwicklung und Überprüfung des Messsystems, mit dem eine Verbesserung bzw. Erweiterung der bisher genutzten Methoden, insbesondere für den Hochtemperaturbereich, erzielt werden soll.



# Kapitel 2

## Stand der Forschung

### 2.1 Methoden zur Bestimmung von Schwingungsamplituden

Bei der Charakterisierung resonanter Sensoren dient die Bestimmung der räumlichen Verteilung der mechanischen Auslenkung unter anderem der Analyse der verschiedenen Schwingungsmoden, so dass Grund- und Obertöne identifiziert und Randeinflüsse bestimmt werden können. Da die Amplitude der Auslenkung mit der Massensensitivität eines Resonators korreliert ist [1–4], kann die Bestimmung der Auslenkung für eine Abschätzung der Empfindlichkeit eines Sensors genutzt werden. Darüber hinaus ist die Sensitivität abhängig von der Geometrie des Resonators. Über die mechanische Auslenkung können demnach Geometrien angepasst und somit die Güte und die Anwendbarkeit von Resonatoren gesteuert werden. Als Beispiele für verschiedene Resonatorgeometrien sind Biegeschwinger für den niedrigfrequenten Bereich und Membranen für den hochfrequenten Bereich sowie strukturierte Oberflächen zu nennen [5–10]. So zeigten strukturierte Membranen aus Langasit eine verbesserte Güte durch die Konzentration der Schwingungsenergie in der Mitte der Membran [11]. Durch unterschiedliche Layouts der Sensorschichten können Gassensoren mit verschiedenen Sensorkonzepten realisiert werden, die eine erhöhte Sensitivität und Selektivität aufweisen [12].

Für eine Weiterentwicklung solcher Konzepte ist die Untersuchung des Schwingungsverhaltens der Strukturen und dessen Temperaturabhängigkeit notwendig. Dies ist zum Teil schon geschehen und auch in der Literatur dokumentiert; allerdings erlauben die bisher verwendeten Methoden keine *In-situ*-Charak-

terisierung bei hohen Temperaturen und sind zum überwiegenden Teil auch nicht zerstörungsfrei. Die Schwingungsamplitude von Quarzmikrowaagen, die ein typisches und häufig genutztes Beispiel eines resonanten Sensors darstellen, wurde in den vergangenen Jahren mit verschiedenen Messmethoden bei Raumtemperatur untersucht. Eine häufig verwendete Methode war dabei das Aufbringen einer geringen Last, in Form eines kleinen Punktes aus Metall oder Tinte oder durch Berührung mit einem Metalldraht. Über die Detektion der daraus resultierenden Frequenzverschiebung oder Änderung der elektrischen Impedanz wurde die Auslenkung bestimmt [3, 13, 14]. Bei diesen Methoden besteht der Nachteil, dass eine Berührung der Probe erfolgt und somit die Messmethode selbst das Ergebnis verfälschen kann. Außerdem ist die Anwendung nur bis zu Temperaturen möglich, bei denen noch keine Veränderung der elastischen Eigenschaften der Kontaktmaterialien auftritt.

Andere Ansätze, die Schwingung eines Resonators mit optischen Methoden zu bestimmen, wurden ebenfalls gemacht. Dabei wurden rastermikroskopische Aufnahmen (REM, STM, AFM) von ruhenden Quarz-Resonatoren mit denen von schwingenden Resonatoren verglichen [15, 16]. Über die Verwischung des Bildes im schwingenden Fall kann auf die Auslenkung des Resonators geschlossen werden. Solche Messungen sind zwar theoretisch auch bei hohen Temperaturen möglich, wurden aber, soweit bekannt, bisher nicht durchgeführt. Außerdem bleibt die Frage, inwieweit die thermischen Einflüsse das Auflösungsvermögen einer solchen Methode verschlechtern. Zusätzlich sind die genannten Verfahren durch geringe laterale Messbereiche und dementsprechend lange Messzeiten limitiert. Für die gewünschten Auflösungen im Nanometerbereich sind darüber hinaus sehr hochauflösende Geräte erforderlich.

### **Impedanzspektroskopie**

Mit dem hier zu entwickelnden Messaufbau soll es möglich sein, parallel zu den Messungen der mechanischen Auslenkung auch elektrische Impedanzspektren aufzunehmen. Dieses Verfahren wird üblicherweise zur Bestimmung der elektromechanischen Eigenschaften, wie die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz und die Güte, angewendet und ist hinreichend in der Literatur dokumentiert [17–19]. Die kombinierte Messung von elektrischer Impedanz und mechanischer Auslenkung ermöglicht es, detaillierte Erkenntnisse über die elektromechanischen Eigenschaften von piezoelektrischen Materialien sowie Informationen über die Schwingungseigenschaften zu erhalten [20]. So wurden von Sanz *et al.* diese beiden Methoden zur parallelen Bestimmung der Resonanzfrequenzen und zur Modalanalyse von piezoelektrischen Biegebalken genutzt [21].

Sabat *et al.* verwendeten die besagten Methoden, um die dielektrischen und mechanischen Eigenschaften (Dehnung) von polykristallinen Piezoelektrika zu bestimmen [22].

## 2.2 Vibrometrie

Interferometrische Messungen sind seit langem eine adäquate Methode, um statische und periodische Längen- oder Wegänderungen zu detektieren. Speziell Laser-Doppler-Interferometer werden seit einigen Jahren bei einer Vielzahl von Mess- und Prüfverfahren eingesetzt. Der Einsatzbereich ist dabei mehr als vielfältig. Bereits 1970 wurde ein Patent angemeldet, in dem die Geschwindigkeitsmessung von Partikeln in Flüssigkeiten mittels des Doppler-Effektes beschrieben wird [23]. Doppler-Interferometer werden außerdem in industriellen Fertigungsprozessen genutzt, um bereits während des Prozesses mit einer Körperschallanalyse auf die Qualität des Produktes schließen zu können [24, 25]. Auch sehr große Bauteile, wie zum Beispiel Brücken oder Gebäude, werden auf Risse untersucht [24, 26]. Auf der anderen Seite sind aber auch Charakterisierungen sehr kleiner Probekörper möglich; als Beispiel kann hier die Schwingungsanalyse von mikromechanischen Elementen [27, 28] genannt werden. Ebenso können materialspezifische Parameter ermittelt werden, wie die elastischen Eigenschaften [29, 30] oder die piezoelektrischen Koeffizienten dünner Schichten [31]. In dieser Arbeit soll das Potential dieses Messverfahrens genutzt werden, um kleinste resonante und nicht-resonante Auslenkungen im Hochtemperaturbereich zu untersuchen. Eine Anwendung von Vibrometern zur Schwingungsmessung bei hohen Temperaturen wurde in [32–35] gezeigt.

Die Vorteile der Laser-Doppler-Interferometrie gegenüber anderen Interferometerprinzipien, wie dem homodynem Michelson-Interferometer, sind vielfältig. Sie liegen unter anderem in der hohen Auflösung der Auslenkungsmessung auch bei hohen Frequenzen, die nicht durch die Laserwellenlänge beschränkt ist. Es können sehr große Arbeitsabstände realisiert werden, was insbesondere für Messungen unter extremen Bedingungen von Vorteil ist. Zusätzlich ist die direkte Messung von lateralen Auslenkungen möglich, die mit einem homodynem Michelson-Interferometer aufgrund der Auslenkungsrichtung (parallel zur Oberfläche) nicht ohne Weiteres detektierbar sind. Die Bestimmung der lateralen Auslenkung ist zwar auch über Verfahren möglich, die die Interferenz von Speckelmustern nutzen [36], jedoch ist keine direkte Detektion der Auslenkung möglich und eine aufwendige Analyse der Muster vonnöten.

Das hier zu konzipierende Gesamtsystem soll die Möglichkeit einer ortsauflösenden Bestimmung der Auslenkung beinhalten. Durch ein Rasterverfahren sind somit dreidimensionale Abbildungen der Auslenkung erstellbar. Solche Profile können auch mit den ebenfalls verfügbaren *Scanning* Vibrometern aufgenommen werden, allerdings lassen diese keine Messung von Scherschwingungen zu. Da eine der Anforderungen an das System die Messung verschiedener Schwingungsrichtungen ist, wird ein Ein-Punkt-Vibrometer gewählt und die Ortsauflösung über eine mechanische Lösung realisiert.

### 2.2.1 Funktionsweise eines Laser-Doppler-Vibrometers

Das Laser-Doppler-Vibrometer (LDV) gehört zu den heterodynen Interferometern. Wie auch bei den gängigen Michelson-Interferometern wird ein monochromer und kohärenter Laserstrahl geteilt und später wieder überlagert. Die durch die Wegdifferenz entstehenden Interferenzerscheinungen werden detektiert. Im einfachsten Fall wird durch ein Streifenzählverfahren der Unterschied zwischen Hell- und Dunkelbereichen, also konstruktiver und destruktiver Interferenz, ermittelt [37]. Bei heterodynen Interferometern besteht zwischen dem Referenzstrahl und dem reflektierten Strahl ein zusätzlicher Frequenz-Offset, der die Bestimmung der Richtung der Auslenkung ermöglicht [38].

#### Interferometrie mittels Doppler-Verschiebung

Werden zwei kohärente Lichtstrahlen überlagert, so wird Interferenz beobachtet. Es werden hier zwei Wellenfelder  $E_1$  und  $E_2$  mit gleicher Amplitude  $E_1^0 = E_2^0 = E_0$  und gleicher Anfangsphase  $\chi_1 = \chi_2$  angenommen. Beide haben leicht voneinander verschiedene Kreisfrequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$ . Die folgenden Zusammenhänge für Interferenz und Doppler-Verschiebung können in ausführlicher Form der Literatur entnommen werden [39–41]. Die Überlegungen in diesem Abschnitt basieren auf diesen Quellen. Die Überlagerung zweier Wellen aus der Addition der Einzelwellen ergibt sich gemäß:

$$E = E_1 + E_2 = E_0 \cdot e^{i(kz_1 - \omega_1 t + \chi_1)} + E_0 \cdot e^{i(kz_2 - \omega_2 t + \chi_2)}.$$

Mit  $I \propto |E|^2$  und

$$|E|^2 = 2E_0^2 + 2E_0^2 \cos(\Delta\Phi)$$

folgt die Intensität  $I$  der Welle zu

$$I = 2I + 2I \cdot \cos(\Delta\Phi). \quad (2.1)$$

Wobei  $\Delta\Phi = \Phi_1 - \Phi_2 = \Delta(kz) - \Delta\omega t + \Delta\chi$  gilt.

Bei konstruktiver Interferenz ist die maximale Intensität  $I_{\max} = 4I$ . Damit folgt

$$I = \frac{I_{\max}}{2}(1 + \cos(\Delta\Phi)). \quad (2.2)$$

Dies ist die Formulierung der Interferenz zweier sich überlagernder Wellen verschiedener Frequenz.

Bei der Doppler-Interferenz ergibt sich dieser Frequenzunterschied durch die Bewegung des Messobjektes relativ zum Laser. Eine Beschreibung des Doppler-Effekts kann im Anhang dieser Arbeit nachgelesen werden (Anhang A). Während der Lichtstrahl mit  $f_0$  vom Laser ausgesendet wird, entfernt sich das Messobjekt mit der Geschwindigkeit  $v_M$  vom Laser. Das Messobjekt ist demnach der bewegte Beobachter und empfängt die Welle mit

$$f' = \left(1 - \frac{v_M}{c}\right) f_0. \quad (2.3)$$

Bei der Rückstreuung des Lichts dient nun das Objekt als bewegte Quelle der zurückgestreuten Welle mit der Frequenz  $f'$ . Das Vibrometer empfängt eine Welle mit der Frequenz

$$f'' = \frac{1}{(1 - (-v_M/c))} f'. \quad (2.4)$$

Das negative Vorzeichen der Geschwindigkeit ist der Tatsache geschuldet, dass sich das Objekt zwar noch in dieselbe Richtung bewegt, aber nun die entgegengesetzte Richtung zum rückgestreuten Strahl besitzt. Für die am Interferometer detektierte Frequenz ergibt sich somit aus Gl. (2.3) und Gl. (2.4):

$$f'' = \left(\frac{c - v_M}{c + v_M}\right) f_0. \quad (2.5)$$

Für  $v \ll c$  kann genähert werden zu  $f'' = (1 + 2(v_M/c))f_0$ . Mit  $f = c/\lambda$  ergibt sich somit für die Doppler-Verschiebung  $\Delta f_D$

$$\Delta f_D = f'' - f_0 = \frac{2v_M}{\lambda}. \quad (2.6)$$

Mit Gl. (2.6) kann die Geschwindigkeit des Messobjektes bestimmt werden, ohne jedoch eine Aussage über die Richtung der Bewegung treffen zu können. Messtechnisch wird die Änderung der Intensität des Interferenzsignals erfasst. Mit Gl. (2.2) wird deutlich, dass dabei eine positive Frequenzverschiebung bzw. Geschwindigkeit dieselbe Intensität liefert wie eine negative. Es kann also nur der Betrag der Geschwindigkeit des Messobjektes gemessen werden. Um die Richtung der Bewegung zu ermitteln, muss eine weitere konstante Frequenzverschiebung  $f_{\text{BZ}}$  im Interferometer eingefügt werden, so dass die Dopplerverschiebung relativ zu dieser bestimmt wird. Dies wird in dem hier verwendeten System durch eine Bragg-Zelle im Referenzarm realisiert [42]. Die am Detektor resultierende Frequenz  $f_{\text{Mod}}$  ergibt sich dann zu

$$f_{\text{Mod}} = f_{\text{BZ}} + 2\frac{v_{\text{M}}}{\lambda}. \quad (2.7)$$

Das Messsignal variiert somit um die Mittenfrequenz  $f_{\text{BZ}}$  und es resultieren verschiedene Intensitäten für positive bzw. negative Frequenzverschiebungen. Mit einer geeigneten Methode kann dann aus dem modulierten Signal auf die Geschwindigkeit und Bewegungsrichtung des Messobjektes geschlossen werden. In dem hier verwendeten LDV wird dieser Schritt mit den im dazugehörigen Controller verbauten Demodulatoren (Decodern) durchgeführt.

## 2.2.2 Signalverarbeitung, Fast-Fourier-Transformation

Eine übliche Methode, um periodische Signale hinsichtlich ihrer Frequenz und Amplitude zu analysieren, ist die *Fast-Fourier-Transformation* (FFT). Mit der FFT werden Schwingungen in alle Anteile verschiedener Frequenzen zerlegt und können im Frequenzraum als Amplitudenspektrum dargestellt werden. Dadurch lassen sich auch Schwingungsanteile mit kleinen Amplituden ermitteln. Mit einer geeigneten Software können somit auch stark verrauschte Signale mit vielen verschiedenen Frequenzanteilen adäquat analysiert werden.

Die mathematischen Grundlagen der FFT können der einschlägigen Literatur entnommen werden, z. B. [43, 44]; die folgenden Überlegungen basieren auf diesen Quellen. Für die tatsächliche Nutzung zur Analyse realer Messdaten sind die theoretischen Grundlagen oft weit weniger relevant als das Wissen über deren Anwendung in der Praxis. Aus diesem Grund soll an dieser Stelle nur auf die grundsätzlichen Eigenschaften und die Nutzung der FFT in der Signalverarbeitung eingegangen werden. Insbesondere soll hier dargelegt werden, welche Anforderungen sich an die Datenerfassung ergeben, so dass Amplituden und Frequenzen möglichst präzise bestimmt werden können. Weiterhin werden die

sich aus der FFT ergebenden Fehlerquellen und die Maßnahmen zu deren Minimierung diskutiert, die entscheidenden Einfluss auf die Messergebnisse haben können.

Der allgemeine mathematische Ausdruck für die Fourier-Transformation lautet:

$$S(f) = \int_{-\infty}^{\infty} s(t)e^{-i2\pi ft} dt. \quad (2.8)$$

Die dargestellten Größen sind das Signal  $s(t)$ , die Fourier-Transformierte des Signals  $S(f)$  und  $i = \sqrt{-1}$ . Der ursprüngliche Informationsgehalt des Signals bleibt bei der Transformation erhalten.

Für die Analyse von Signalen mit diskreten, äquidistanten Zeitabständen  $\Delta t$  in einem periodisch fortgesetzten Intervall  $T$  wird die diskrete Fourier-Transformation (DFT) verwendet. Diese folgt aus Gl. (2.8) mittels numerischer Integration und den Beziehungen  $f_k = k \cdot \Delta f$  und  $t_n = n \cdot \Delta t$ :

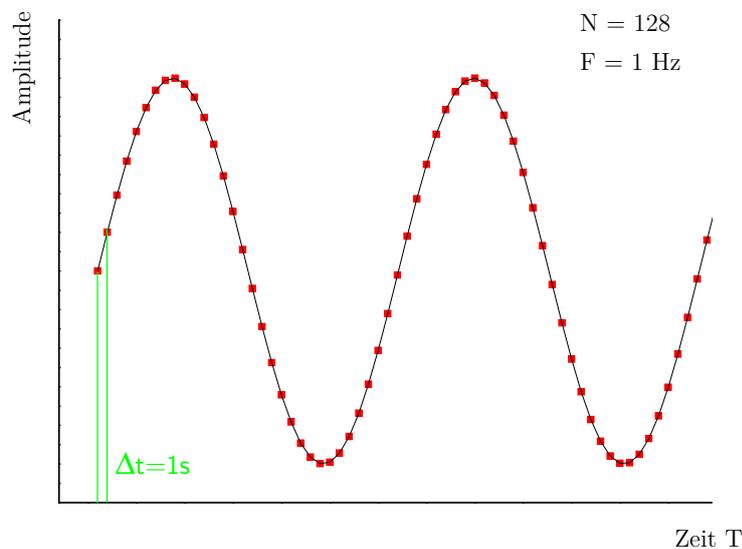
$$S(f_k) = \frac{1}{T} \sum_{n=0}^{N-1} s(t_n)e^{-i2\pi f_k t_n}, \quad k = 0, 1, \dots, N - 1. \quad (2.9)$$

Dabei ist  $N$  die Anzahl der Stützstellen der Transformation und entspricht bei der digitalen Datenaufnahme der Anzahl der Messpunkte. Aus der DFT folgt ein diskretes Frequenzspektrum, dessen Amplituden denen der harmonischen Schwingung entsprechen. Aus diesem Grund werden in den folgenden Kapiteln die Anregungsspannungen und die gemessenen Auslenkungen immer als maximale Amplitudenwerte angegeben, d. h. Null-zu-Spitze<sup>1</sup>. In Ausnahmefällen werden die Werte mit Spitze-zu-Spitze angegeben<sup>2</sup>.

Nachteilig an der DFT ist, dass der benötigte Rechenaufwand für die Transformation von  $N$  Datenpunkten proportional zu  $N^2$  ist. Mit der Beschränkung der Datenpunkte auf  $N = 2^x$ , mit  $x$  gleich einer natürlichen Zahl, lässt sich jedoch die schnelle Fourier-Transformation (*Fast Fourier Transformation*) nutzen, deren Algorithmus den Rechenaufwand auf einen Wert proportional zu  $N \log_2 N$  herabsetzt. Damit und aus Gl. (2.9) ergeben sich für die Durchführung der Fast-Fourier-Transformation einige Parameter, die für jede Messung gewählt werden müssen. Die Zeit  $T$ , also die Gesamtdauer einer Messung, ist die Anzahl der Datenpunkte  $N$  multipliziert mit dem Zeitintervall  $\Delta t$  zwischen zwei Abtastpunkten. Aus dem Zeitintervall  $\Delta t$  berechnet sich die Frequenz  $F$ , mit der das Signal abgetastet wird, als die Anzahl der Datenpunkte pro Zeit-

<sup>1</sup>engl. *zero-to-peak*, gekennzeichnet mit dem Index (0-p)

<sup>2</sup>engl. *peak-to-peak*, gekennzeichnet mit dem Index (p-p)



**Abbildung 2.1: Abtastung** – Abtastung eines harmonischen Signals in Zeitintervallen  $\Delta t$ .

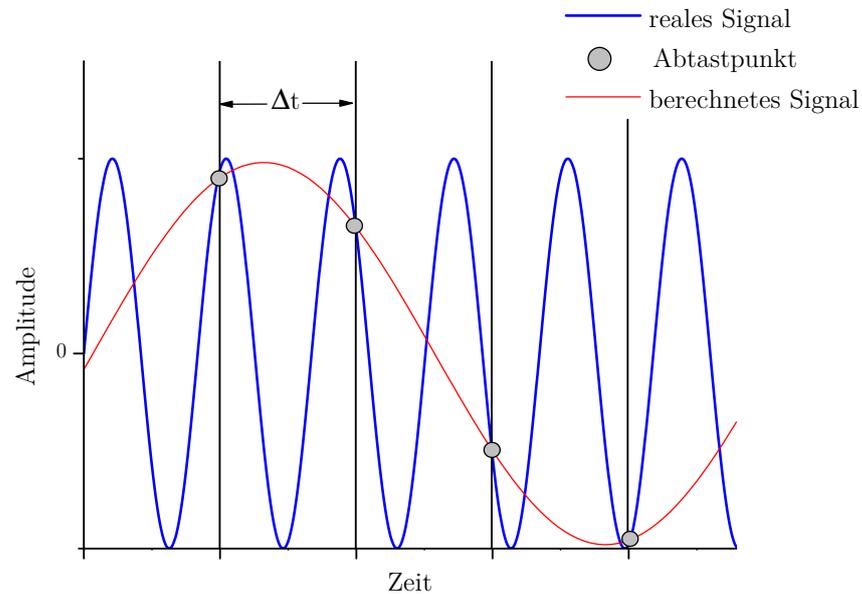
einheit (vgl. hierzu Abb. 2.1). Der Zusammenhang dieser Größen ist gegeben über die Gleichungen

$$\Delta t = \frac{T}{N} = \frac{1}{F}, \quad \Delta f = \frac{F}{N} = \frac{1}{T} \quad (2.10)$$

und

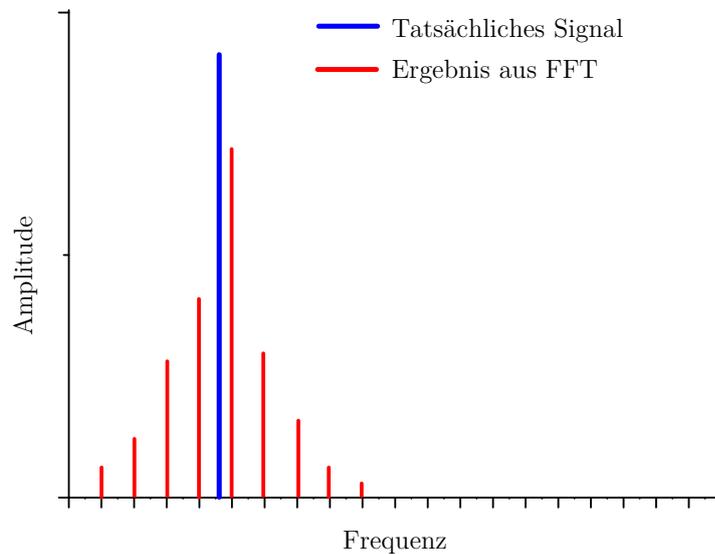
$$T = N \cdot \Delta t, \quad F = N \cdot \Delta f. \quad (2.11)$$

Bei der Transformation von Signalen ist zu beachten, dass die Breite des erfassten Frequenzbereiches durch die Wahl der Abtastrate  $F$  bestimmt wird. Das Frequenzspektrum beginnt bei 0 und erstreckt sich bis zur Hälfte der Abtastrate, wobei der Wert der halben Abtastrate selbst nicht enthalten ist. Demnach muss die Abtastrate so gewählt werden, dass die zu messende Frequenz  $f_{\text{Mess}}$  immer kleiner als die Abtastrate ist. Wird ein Signal mit einer zu kleinen Rate abgetastet, so ist die Schwingung unterbestimmt (Abb. 2.2). Diese falsche Frequenz erscheint dann im Frequenzspektrum als Peak, der aber keiner realen Schwingung zuzuordnen ist. Um diese Unterabtastung des Messsignals, auch *Aliasing* genannt, zu verhindern, müssen laut dem Nyquist-Shannon-Theorem [45] harmonische Signale mit mindestens dem zweifachen der Signalfrequenz abgetastet werden.



**Abbildung 2.2: Aliasing** – Fehlbestimmung der Frequenz durch Unterabtastung.

Für andere im System vorhandene Frequenzen kann das Nyquist-Theorem nicht immer erfüllt sein. Es liegen, bezogen auf die zu messende Frequenz, immer Störungen vor, deren Frequenzen höher als die halbe Abtastrate sind (z. B. auftretende Oberschwingungen oder externe Störfrequenzen). Typische Frequenzen, die zum Beispiel bei der Messung niedriger Frequenzen zu beachten sind, sind unter anderem das elektrische Netz mit 50 Hz oder Gebäudeschwingungen im Bereich 10 – 20 Hz. Signale, die außerhalb des Frequenzspektrums liegen, werden zurück ins Frequenzband gefaltet und können die gesuchte Messfrequenz überlagern. In diesem Zusammenhang ist es sinnvoll, die Abtastrate nicht zu gering zu wählen, so dass die (bekannten) Störfrequenzen noch innerhalb der Frequenzbandbreite liegen. Auf diese Weise können sie identifiziert werden und werden nicht mit dem zu messenden Signal überlagert oder verwechselt. Frequenzen, die genau der Abtastrate entsprechen, werden wie eine konstante Amplitude mit der Frequenz 0 Hz dargestellt und führen so zu einem hohen Peak bei 0 Hz, wie er in jedem Frequenzspektrum zu finden ist. Die Frequenzauflösung  $\Delta f$  sollte möglichst klein sein, um eine präzise Auswertung um die gewünschte Frequenz herum zu ermöglichen. Daraus ergeben sich automatisch lange Messzeiten bei möglichst geringer Frequenzauflösung. Insbesondere ist dies bei der Messung niedriger Frequenzen zu beachten.



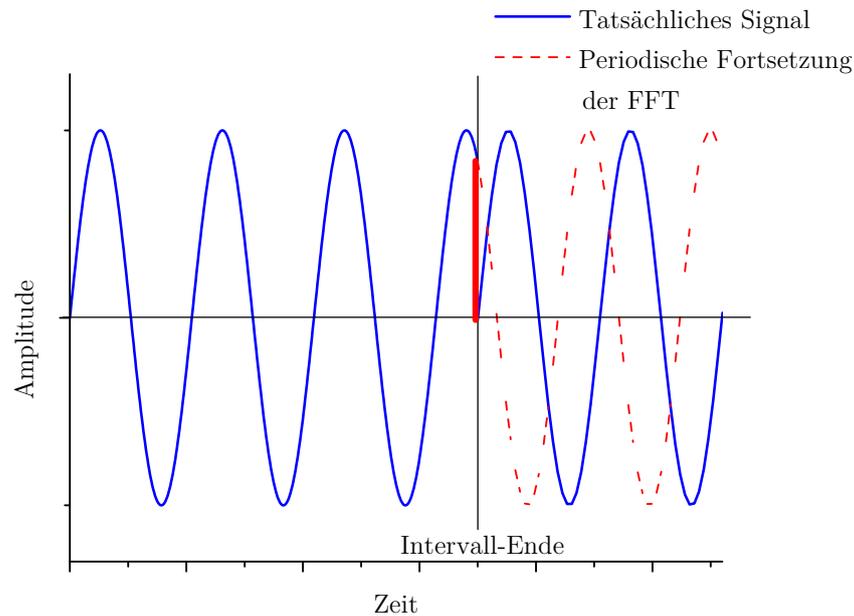
**Abbildung 2.3: Peakverbreiterung** – Verbreiterung eines Peaks im Frequenzraum. Aufspaltung des Peaks in mehrere Spikes durch den Lattenzaunefekt.

Aus diesen Bedingungen muss eine passende Parameterkonstellation gefunden werden. Ausgehend von den erläuterten theoretischen Grundlagen, den Herstellerangaben der AD-Messkarte und den Erfahrungen aus den in späteren Abschnitten beschriebenen Messungen ergeben sich folgende optimale Parametereinstellungen:

- $N = 2^x$
- $2,5 \cdot f_{\text{Mess}} \leq F$  und möglichst nah an  $f_{\text{Mess}}$
- $\Delta f \lesssim f_{\text{Mess}} \cdot 100$

### Fehler der FFT

Auch wenn die kontinuierliche Fourier-Transformation mathematisch betrachtet verlustfrei ist, entstehen bei der Transformation realer Messdaten dennoch Fehler, die bei der Auswertung zu berücksichtigen sind. Beim sogenannten Lattenzaunefekt fällt die Messfrequenz aufgrund der Diskretisierung der



**Abbildung 2.4: Leckeffekt** – Erzeugung falscher Frequenzen durch nicht-periodische Anschlussbedingung des Signals.

Messwertaufnahme im Normalfall nicht auf einen, sondern zwischen zwei Frequenzgitterpunkte mit dem Abstand  $\Delta f = 1/T$ . Dadurch wird die Amplitude aufgespalten und es ergeben sich fehlerhafte Werte sowohl für Frequenz als auch für die Amplitude. Der eigentlich ‚unendlich scharfe‘ Peak bei der exakten Frequenz des Sinussignals wird in mehrere sogenannte Spikes aufgespalten (vgl. Abb. 2.3). Die Amplitude wird auf die benachbarten Abtastpunkte aufgeteilt und die Frequenz durch diese angenähert. Aus diesem Grund sollte mit einer möglichst hohen Frequenzauflösung gemessen werden, um die Aufspaltung in die diskreten Frequenzen gering zu halten. Die gemessene Amplitude  $A$  ist somit immer kleiner als die wahre Amplitude. Letztere kann durch die quadratische Amplitudensumme

$$\sqrt{\sum_{i=1}^N (A_i)^2}$$

ermittelt werden [46]. Das Summationsintervall beinhaltet dabei alle zum Peak gehörenden Spikes, das heißt alle von der maximalen Amplitude ausgehend abnehmenden Amplituden bis zur nächsten wieder ansteigenden Amplitude (vgl. dazu auch Abb. 3.15 auf S. 73).

Als weiteren Fehler bei der FFT-Analyse realer Daten ist der Leckeffekt zu berücksichtigen. Daten können nur in einem zeitbegrenzten endlichen Intervall aufgenommen werden, welches für die Fourier-Transformation periodisch immer wieder fortgesetzt wird. Bei nicht periodischem Anschluss der Daten, also einer Unstetigkeitsstelle am Anfang und am Ende des aufgenommenen Datensatzes, kommt es zu Fehlern durch die Sprungstelle (Abb. 2.4). Anders formuliert, das Messzeitintervall bildet eine Rechteckfunktion, mit der das Signal im Zeitraum multipliziert wird. Dies entspricht einer Faltung mit der Fouriertransformierten der Rechteckfunktion im Frequenzraum. Die Fouriertransformierte einer Rechteckfunktion ist kein diskreter Peak, sondern besitzt eine Amplitude proportional zu  $(\sin x)/x$ . Daraus folgt für das gefaltete Messsignal ebenfalls eine zu  $(\sin x)/x$  proportionale Amplitude, die symmetrisch um die Mittenfrequenz des Signals verteilt ist [43]. Aus den Seitenkeulen der  $(\sin x)/x$ -Funktion resultieren die zusätzlichen Frequenzbeiträge im Frequenzraum. Um diesen Fehler gänzlich zu vermeiden, müsste die Messzeit ein genaues Vielfaches der Periodendauer der zu messenden Schwingung sein, was sich schwerlich realisieren lässt. Dennoch ist es möglich, den Fehler zu minimieren. Zum einen ist es hilfreich, möglichst viele Perioden innerhalb eines Datensatzes aufzunehmen. Alternativ können viele Datensätze gemessen werden, die im Anschluss überlappend übereinandergelegt werden. Zum anderen können Fenster-Funktionen die Fehler durch unstetige Anschlüsse verringern, indem im Zeitraum eine zusätzliche Funktion multipliziert wird. Hat diese Funktion Seitenkeulen mit geringeren Amplituden als die  $(\sin x)/x$ -Funktion, so kann der Leckeffekt reduziert werden.

Die genannten Fehler führen unweigerlich zu einer Peakverbreiterung, die von Messung zu Messung variiert. Dies trägt zur Streuung der gemessenen Amplituden, also zum Fehler der Messung, bei.

## 2.3 Resonatoren

### 2.3.1 Piezoelektrisch angeregte Schwingungen

Piezoelektrizität ist die Eigenschaft eines Materials unter mechanischer Spannung ein elektrisches Feld auszubilden (direkter piezoelektrischer Effekt). Andersherum erfährt das Material beim Anlegen eines elektrischen Feldes eine mechanische Verformung (inverser piezoelektrischer Effekt). Dieser Effekt wird durch eine dielektrische Polarisation hervorgerufen. Ein häufig verwendeter Vertreter dieser Materialien ist der Quarz. Um große mechanische Ausdeh-

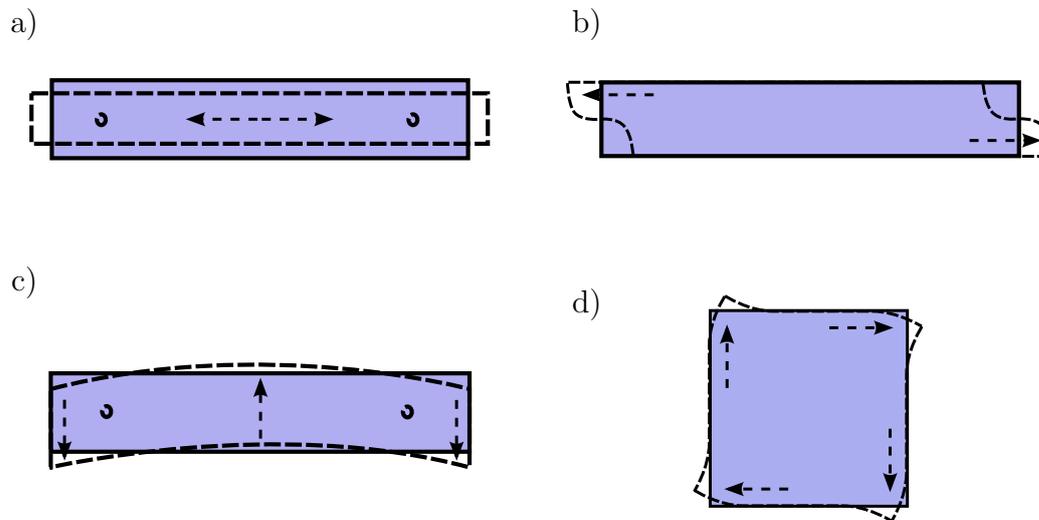
nungen zu erzielen, werden in der industriellen Anwendung auch häufig polykristalline Piezoelektrika, wie z. B. Blei-Zirkon-Titanat (PZT) verwendet. Hier sind die Orientierungen der Polarisationsdomänen der Kristallite zunächst statistisch verteilt und werden durch Erhitzen und Abkühlen in einem angelegten elektrischen Feld ausgerichtet.

Der direkte Effekt lässt sich unter anderem als Drucksensor nutzen, indem die bei angelegter mechanischer Spannung entstehende elektrische Ladung als Messgröße verwendet wird. Der inverse piezoelektrische Effekt wird genutzt, um einerseits Aktoren herzustellen, die sich unter Einfluss eines elektrischen Feldes (DC oder AC) mechanisch verformen. So können sie z. B. präzise einstellbare Längenänderungen ausführen und als Schalter fungieren. Andererseits können mit einem elektrischen Wechselfeld zu Schwingungen angeregte Elemente zur Sensorik genutzt werden. In diesem Abschnitt werden Resonatoren behandelt, bei denen sich eine piezoelektrisch erzeugte transversale oder longitudinale Welle im Volumen des Resonatormaterials ausbreitet (Volumenschwinger, engl. *bulk acoustic wave*, BAW). Die Welleneigenschaften sind abhängig von verschiedenen Parametern, zu denen sowohl Material- als auch Umgebungsparameter, wie Druck oder Temperatur, gehören können. Die Bestimmung der Veränderung der Welleneigenschaften kann somit als Methode zur Ermittlung dieser Parameter herangezogen werden. Werden Sensorschichten auf den Resonator aufgebracht, so können die mechanischen oder elektrischen Eigenschaften der Schicht ebenfalls die Ausbreitung der Welle im Resonator beeinflussen. Über umgebungsbedingte Änderungen der Schichteigenschaften können somit weitere Umgebungsparameter wie die Gaszusammensetzung ermittelt werden (vgl. Kap. 2.4).

## Schwingungsformen

Da mit dem entwickelten Messsystem die ortsaufgelöste Messung von Schwingungen möglich ist, können Modal-, also Schwingungsanalysen durchgeführt werden. Aus diesem Grund soll hier auf die grundlegenden Formen der Vibrationen eingegangen werden.

Je nachdem, wie der Kristall orientiert ist, ergeben sich verschiedene Möglichkeiten. Welche Schwingungsform angeregt wird, wird bestimmt durch die Geometrie des Kristalls, die Werte des materialspezifischen piezoelektrischen Tensors  $d_{kij}$  und die Richtung des anregenden elektrischen Feldes. Grundsätzlich wird dabei zwischen Dehnungsschwingungen, Dickenschwingungen, Biegeschwingungen und Flächenschwingungen unterschieden. Die elastischen Konstanten wirken sich dabei auf die jeweilige Form der Schwingung aus. Bei



**Abbildung 2.5: Schwingungsformen** – a) Dehnungsschwingung (Dickenschwingung), b) Dickenscherschwingung, c) Biegeschwingung, d) Flächenscherschwingung.

Dehnungsschwingungen oder auch Dickenschwingungen (vgl. Abb. 2.5 a) breitet sich die akustische Welle im Material derart aus, dass sich das Material entlang seiner Flächennormalen dehnt. Bei Dickenscherschwingungen (b) bewegt sich die Fläche senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Welle. Dies bewirkt, dass die gegenüberliegenden Seiten des Kristalls gegeneinander schwingen. Biegeschwingungen (c) stellen eine weitere Schwingungsform dar. Sie ist jedoch keine eigenständige angeregte Schwingung, sondern wird entweder durch eine Scher- oder eine Dehnungsschwingung verursacht. Im ersten Fall führt eine Scherung der Oberflächen zu einer Verbiegung des gesamten Materials, sofern ein Ende des Kristalls eingespannt ist, also keine Schwingung ausführen kann. Im zweiten Fall führt bei ebenfalls eingespanntem Ende des Kristalls eine Dehnung zum Biegeeffekt [47, 48]. Diese Art wird bei Biegebalken genutzt und findet vielfach Anwendung als Mikro-Cantilever zum Beispiel in Rasterkraftmikroskopen. Bei Flächenscherschwingungen (d) verzerren sich die gesamten Oberflächen gegeneinander und in sich, senkrecht zum angelegten Feld. Allen Schwingungsformen ist gemeinsam, dass bei Anregung mit einer elektrischen Wechselspannung bei den Eigenfrequenzen  $f_n$  des Materials eine Resonanz auftritt. Für  $n = 1$  liegt der Grundton vor, höhere harmonische Frequenzen ( $n > 1$ ) sind die Obertöne. Aufgrund der endlichen Ausdehnung der piezoelektrischen Elemente sind aber auch anharmonische Obertöne möglich. Diese können zum Teil sehr nah an den harmonischen Frequenzen lie-

gen, was in der Praxis zu Problemen führen kann. Durch eine geeignete Wahl des Kristallschnittes, der die Richtung des elektrischen Feldes bestimmt, und der Elektrodengeometrien kann die Anzahl und die Amplitude der anharmonischen Schwingungen verringert werden [49]. Einige der für Scherschwinger anwendbaren Methoden zur Reduzierung der Anzahl der Resonanzen werden im weiteren Verlauf näher erläutert.

## Dämpfung

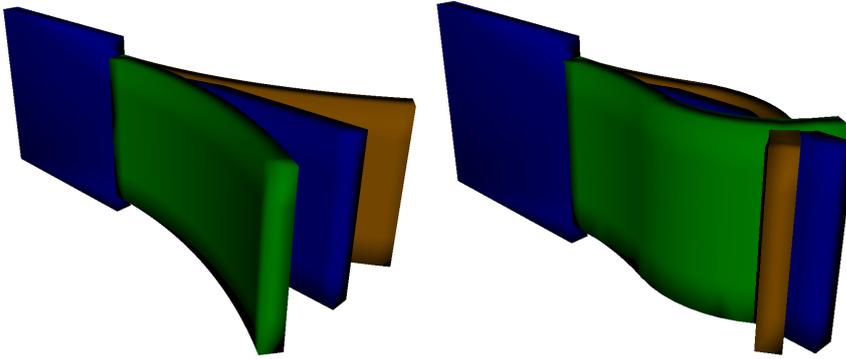
Die Dämpfung eines Resonators ist abhängig von verschiedenen Parametern. Dabei haben externe Einflüsse, wie die Viskosität eines umgebenden Mediums oder durch die Halterung verursachte Verspannungen einen Einfluss. Aber auch Eigenschaften des Resonators wie die Oberflächenbeschaffenheit oder die Geometrien von Resonator und Elektroden sind relevant. Insbesondere bei hohen Temperaturen müssen jedoch die Materialeigenschaften des Resonators betrachtet werden. Die im Kristall auftretenden mechanischen und elektrischen Verluste verursachen eine Dämpfung der Schwingung im Material. Dabei wird ein Teil der Energie nicht in die mechanische Deformation überführt, sondern in z. B. Wärmeenergie umgewandelt. Die Berücksichtigung dieser Verluste erfolgt über die Betrachtung der elastischen und dielektrischen Konstanten als komplexe Größen [50]. Die Steifigkeitskomponente  $c_{66}$  und der dielektrische Koeffizient  $\varepsilon_{\text{R}}$  werden dann zu

$$\hat{c}_{66} = c_{66} + i\omega\eta_{\text{R}} \qquad \hat{\varepsilon} = \varepsilon_{\text{R}} - i\sigma_{\text{R}}/\omega,$$

wobei die Imaginärteile die mechanischen bzw. elektrischen Verluste beschreiben. Die Größen  $\eta_{\text{R}}$  und  $\sigma_{\text{R}}$  sind die effektive Viskosität und die elektrische Leitfähigkeit des Materials. Für Temperaturen unterhalb etwa 650 °C dominiert der Einfluss der mechanischen Verluste die Dämpfung des Resonators. Für höhere Temperaturen ist der Anteil der elektrischen Verluste ausschlaggebend [50, 51]. Die Verluste zeigen sich in der endlichen Admittanz eines Resonators im Resonanzfall, die bei einem völlig verlustfreien Resonator unendlich hoch wäre. Als Maß für diese Dämpfung gilt der reziproke Güte- oder  $Q$ -Faktor.  $Q$  ist definiert als [49]

$$Q = 2\pi \frac{\text{gespeicherte Energie}}{\text{dissipierte Energie pro Periode}}.$$

Bestimmt werden kann der  $Q$ -Faktor über die Messung der Impedanz bzw. Admittanz. Der Realteil der Admittanz  $G$  als Funktion der Frequenz kann in guter Näherung durch eine Lorentz-Funktion beschrieben werden [49]. Mit der



**Abbildung 2.6: Biegemoden** – Grundschiwingung und Oberton eines Biegebalkens, der eine Biegung ausführt.

Halbwertsbreite  $\Delta f$ , dem Maximum des Realteils der Admittanz  $G_{\max}$  und der Verschiebung  $G_0$  des Lorentz-Peaks von Null ergibt sich die Güte zu [50]

$$Q = \frac{f}{\Delta f} \frac{G_{\max} - G_0}{G_{\max}}. \quad (2.12)$$

## 2.3.2 Biegeschwingungen

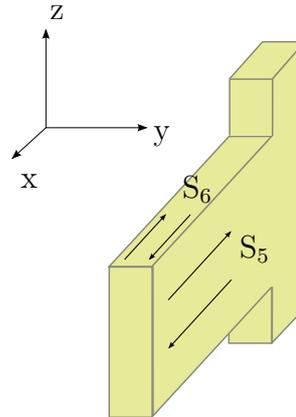
### Biegebalken

Die mechanischen Bewegungen eines Biegebalkens können mit Hilfe der Lösungen der Bewegungsgleichungen beschrieben werden, was analog in der Mechanik für isotrope Balken durchgeführt wurde. Dieses Vorgehen ist äquivalent anwendbar für piezoelektrische Materialien und soll nur kurz skizziert werden.

Es sei ein Balken mit rechteckigem Querschnitt angenommen, der an einer Seite eingespannt ist. Die Grundschiwingung und ein Oberton sind in Abb. 2.6 dargestellt. Für einen Balken mit der Dicke  $d$  und der Länge  $L$  berechnen sich die Resonanzfrequenzen für die Biegemoden eines unbelasteten Biegeschwingers im Vakuum mit [52, 53]:

$$f_n = \frac{(\alpha_n)^2}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{d^2}{12\rho s_{ij}}}. \quad (2.13)$$

Wobei  $n$  die Nummer der Mode ist; für die Grundschiwingung gilt  $n = 1$ . Hier ist anzumerken, dass die Breite  $b$  des Balkens keinen Einfluss auf die Eigen-



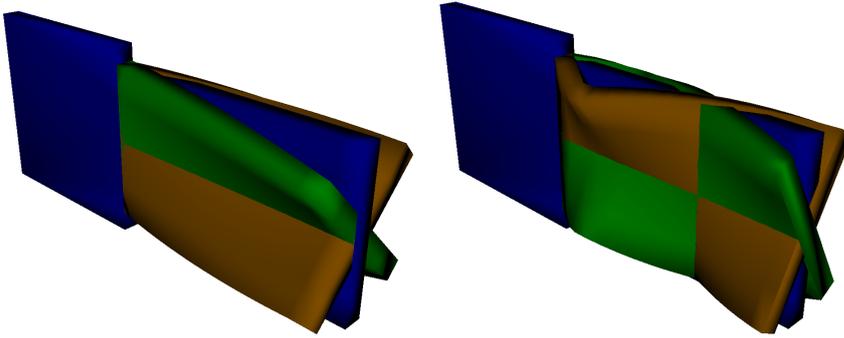
**Abbildung 2.7: Biegebalken** – Mögliche Scherkomponenten für rechteckige LGS-Biegebalken bei elektrischer Anregung in y-Richtung.

frequenz hat. Die Nachgiebigkeit  $s_{ij}$  und die Dichte  $\rho$  sind materialspezifische Größen. Bei den hier betrachteten Balken ist die Oberfläche senkrecht zur y-Achse orientiert und der Balken mit der Länge  $L$  weist in x-Richtung. Für den Langasit ergeben sich bei elektrischer Anregung in y-Richtung aus dem piezoelektrischen Tensor (Kap. 2.4) und den Materialgleichungen zwei mögliche Scherkomponenten<sup>3</sup>  $S_5$  und  $S_6$  (vgl. Abb. 2.7). Eine detailliertere Beschreibung der Materialgleichungen ist im Anhang dieser Arbeit dargestellt (Anhang B). Wie in Kap. 2.3.1 beschrieben, kann eine Scherung, in diesem Fall  $S_6$ , zu einer Biegung des gesamten Balkens um die z-Achse führen. Die resultierende Dehnung im Balken erfolgt in x-Richtung. Daraus ergibt sich  $s_{11}$  als die zu verwendende Komponente der Nachgiebigkeit. Eine äquivalente Argumentation bei vergleichbarer Balkenorientierung ist in [48] dargestellt. Für die Größe  $\alpha_n$  gilt nach [52]:

$$\alpha_1 = 1,875, \alpha_2 = 4,694, \alpha_3 = 7,885, \dots, \alpha_n = \pi(n - 0,5). \quad (2.14)$$

Die Resonanzfrequenz des jeweiligen Obertons bezogen auf den Grundton ist bei gegebener Länge und Dicke somit um  $(\alpha_n/\alpha_1)^2$  erhöht. Die Größe  $f_n/f_1 = (\alpha_n/\alpha_1)^2$  wird im Folgenden mit  $F_n$  bezeichnet. Für moderate  $n$  hat die  $n$ -te Eigenmode der Biegeschwingungen  $n$  Schwingungsknoten, wobei der Knoten am eingespannten Ende inbegriffen ist [55].

<sup>3</sup>Es wird hier die gebräuchliche im IEEE Standard für Piezoelektrizität definierte reduzierte Matrixnotation (Voigt-Notation) verwendet, die die intrinsische Symmetrie der Tensoren ausnutzt und die drei Indizes auf zwei reduziert [54]. Für  $S_\lambda$  mit  $\lambda = 1,2,3$  liegen Dehnungen des Materials vor, während  $\lambda = 4,5,6$  Scherungen bezeichnet.



**Abbildung 2.8: Torsionsmoden** – Grundschwingung und Oberton eines Biegebalkens der eine Torsion ausführt.

Neben den Biegemoden sind auch Torsionsschwingungen, also eine Verdrillung des Balkens, möglich (Abb. 2.8). Die Überlagerung der beiden möglichen Scher-Komponenten kann solche Torsionen hervorrufen. Die Resonanzfrequenz der Grundmode der Torsion ist nach [48]

$$f_T = \frac{1}{L^2} \sqrt{\frac{3C_t}{4\rho(b^3d + bd^3)}}, \quad (2.15)$$

mit

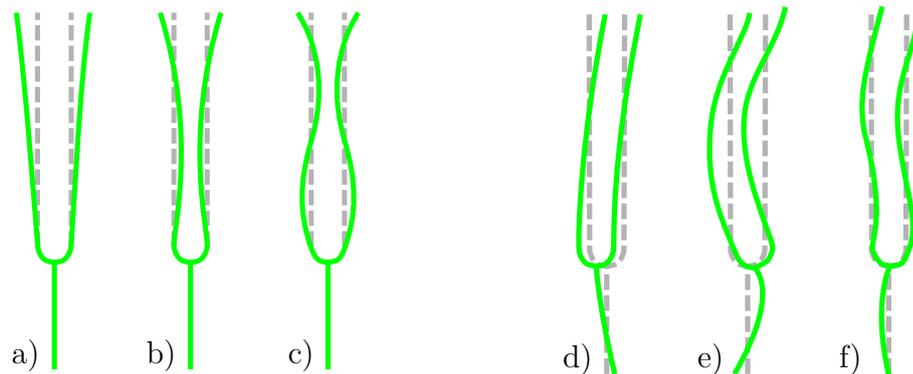
$$C_t = \frac{c_{55}bd^3}{3} \left( 1 - \frac{192d}{b} \sqrt{\frac{c_{55}}{c_{66}}} \dots \right. \quad (2.16)$$

$$\left. \dots \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^5 \pi^5} \tanh \left( \frac{(2n+1)\pi b}{2d} \sqrt{\frac{c_{66}}{c_{55}}} \right) \right).$$

Die Koeffizienten  $c_{55}$  und  $c_{66}$  sind die zu verwendeten Einträge des Steifigkeitstensors,  $n$  bestimmt die höheren Ordnungen der Reihe. Da die Reihe stark konvergiert, kann hier auf Terme höherer Ordnung verzichtet werden.

## Stimmgabeln

Stimmgabeln stellen einen Sonderfall der Biegebalken dar. Im weitesten Sinne sind sie ein stark gebogener Balken, der an beiden Enden Biegebewegungen ausführt (Abb. 2.9). Der Steg befindet sich bei symmetrischen Moden im Schwingungsbauch und führt seinerseits longitudinale Schwingungen aus. Bereits Rayleigh hat 1907 Experimente mit Stimmgabeln durchgeführt, die dies zeigten [56]. Die Resonanzfrequenzen der Gabel lassen sich mit denselben Glei-

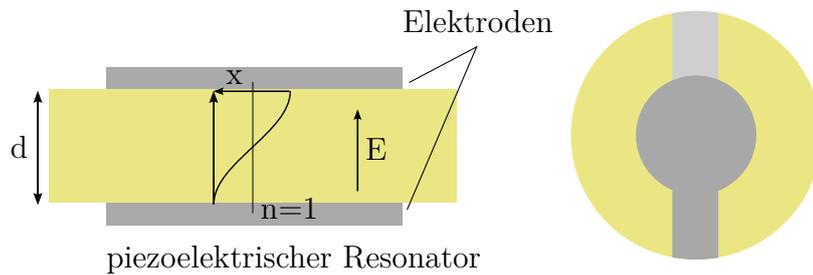


**Abbildung 2.9: *In-plane*-Stimmgabelmoden** – Symmetrische Schwingungsmoden a)-c) und asymmetrische Schwingungsmoden d)-f) von Stimmgabeln.

chungen wie die des Biegebalkens berechnen. Jedoch können mit diesen Gleichungen die Resonanzfrequenzen für reelle Stimmgabeln nicht exakt bestimmt werden, da hier unter anderem nicht die Art der Schwingungskopplung über den Gabelsteg berücksichtigt wird.

Insbesondere bei kommerziell hergestellten Gabeln ist eine stark ausgeprägte Grundmode mit großer Auslenkung und sehr schmaler Frequenzbandbreite erwünscht. Obertöne sollen weitestgehend unterdrückt sein oder zumindest nur vergleichsweise geringe Auslenkungen und hohe Frequenzen besitzen. Realisiert wird dies durch spezielle Kristallschnitte und Elektrodengeometrien. Ein solch komplexes Stimmgabeldesign kann nicht mehr durch einfache analytische Gleichungen beschrieben werden, sondern wird in der Praxis häufig durch FEM (Finite-Elemente-Methode) simuliert. Die sich aus detaillierten Simulationen ergebenden  $F_n$  sind häufig zutreffender, als die mit den recht simplen Gleichungen berechneten Resonanzfrequenzen.

Im Gegensatz zu Biegebalken befinden sich die Schwingungsknoten der Stimmgabeln aufgrund der Schwingungskopplung über den Steg nicht in äquidistanten Abständen. Der Stimmgabelsteg schwingt bei der zweifachen Frequenz der Beine [57]. Für Stimmgabeln lassen sich grundlegend zwei Formen der Schwingung unterscheiden; *In-plane*-Moden sind eine Bewegung der Beine in Richtung ihrer Gabelfläche und *Out-of-plane*-Moden solche, bei denen die Beine senkrecht zu dieser Ebene schwingen. Beide Formen können weiterhin unterteilt werden in symmetrische Moden, bei denen die beiden Beine symmetrisch zueinander schwingen, und asymmetrische Moden (Abb. 2.9).



**Abbildung 2.10: Dickenschwinger** – Schema eines zu Dickenschwingungen angeregten Resonators. In der linken Abbildung ist die akustische Transversalwelle des Grundtons dargestellt. Die Oberflächen sind zur elektrischen Anregung mit Elektroden versehen.

### 2.3.3 Dickenschwingungen

Dickenschwinger werden heutzutage vielfältig als piezoelektrische Bauelemente, unter anderem in der Sensorik, eingesetzt. Sie bestehen häufig aus dünnen Kristallscheiben, deren Ober- und Unterfläche mit Elektroden zur elektrischen Anregung versehen werden (Abb. 2.10). Bei Wahl einer geeigneten Orientierung und Anlegen eines elektrischen Feldes wird durch den piezoelektrischen Effekt eine Scherung des Kristalls verursacht. Ist die Frequenz des elektrischen Feldes so gewählt, dass die Dicke des Kristalls einem ganzzahligen Vielfachen der halben Wellenlänge der akustischen Welle im Kristall entspricht, so wird der Kristall zu einer Resonanz angeregt. Bei diesen Frequenzen ist die Welle entlang der Dicke des Kristalls eine transversale, stehende Welle mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit  $v_{tr}$ . Die Resonanzen berechnen sich mit [1]:

$$f_n = \frac{nv_{tr}}{2d} = \frac{n}{2d} \sqrt{\frac{c_{66}}{\rho}}, \quad \text{mit } n = 1, 3, 5, \dots \quad (2.17)$$

Der Parameter  $c_{66}$  ist die Steifigkeit des Materials.

Um eine möglichst geringe Dämpfung durch die Halterung zu ermöglichen, werden Elektroden verwendet, die nicht die gesamte Fläche des Resonators bedecken. Ein geeignetes Durchmesser Verhältnis von Elektroden zu Resonator verringert den Einfluss von Reflexionen am Resonatorrand. Sie können aber auch durch eine Facettierung des Resonatorrandes unterdrückt werden. Bei Scherschwingern werden außerdem verschiedene Methoden genutzt, um die Schwingungsenergie in das Zentrum zu konzentrieren, was unerwünschte Moden unterdrückt und den Randeinfluss minimiert. Dies kann durch eine große

Masse und Dicke der Elektroden erfolgen und durch den Einsatz von Resonatoren mit konvexen Oberflächen [58–60]. Auf die räumliche Beschränkung der Schwingungsenergie und den Einfluss der Elektroden und der Resonatorform wird im weiteren Verlauf detailliert eingegangen.

### Abhängigkeit der Frequenz von der Massebeladung

Werden die Materialparameter als weitgehend konstant angenommen, so wird die Resonanzfrequenz hauptsächlich durch die Dicke  $d$  des Resonators bestimmt und kann vereinfacht geschrieben werden als  $f_0 = N/d$ .  $N$  ist die sogenannte Frequenzkonstante und abhängig von Material und Kristallschnitt. Die Frequenz verändert sich mit variierender Dicke gemäß [1]:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{\Delta d}{d_0}. \quad (2.18)$$

Eine auf den Resonator aufgebrauchte Masse  $\Delta m$  entspricht einer Änderung der Dicke  $\Delta d$  und mit

$$\Delta d = \frac{\Delta m}{\rho_R A_R} \quad (2.19)$$

kann die Sauerbrey-Gleichung geschrieben werden:

$$\Delta f = -\frac{f_0^2 \Delta m}{\rho_R N A_R}, \quad (2.20)$$

wobei  $A_R$  die Fläche und  $\rho_R$  die Dichte des Resonators bezeichnen. Das bedeutet, dass die Frequenzänderung eines solchen Schwingers direkt abhängig von der Masse einer aufgebrauchten Schicht ist und somit zur Massebestimmung genutzt werden kann. Die Materialkonstanten können zusammengefasst werden zur mittleren Masseempfindlichkeit

$$S_m = -f_0^2 / (\rho_R N).$$

Mit Gl. (2.20) kann für homogene Masseverteilungen von bis zu 2 % der Resonatormasse die Frequenzänderung bestimmt werden [61]. Für größere Schichtmassen wurden andere Beziehungen vorgeschlagen, die die Resonanzfrequenz des beschichteten Resonators berücksichtigen [60] oder aber die elastischen Eigenschaften der Schicht [61]. Mit diesen Ansätzen sind Bestimmungen von bis zu 10 % bzw. 70 % der Resonatormasse möglich [62].

Der von Sauerbrey gemachte Ansatz ist nur gültig für eine gleichmäßig auf dem gesamten Resonator verteilte Zusatzmasse. Für eine inhomogene oder lokale Massebeladung auf dem Resonator muss die räumliche Verteilung der Masseänderung berücksichtigt werden. Im Fall von runden Resonatoren und Elektroden kann von einer radialsymmetrischen Verteilung ausgegangen werden [1].

$$\Delta f = \frac{1}{\pi r^2} \int_0^{2\pi} \int_0^r S(r, \theta) m(r, \theta) r dr d\theta. \quad (2.21)$$

Die obere Integrationsgrenze  $r$  bezeichnet den Radius des Resonators. Für den Fall, dass nur auf der Fläche der Elektroden eine Massebeladung erfolgt, reduziert sich der Integrationsbereich auf den Radius der Elektroden  $r_e$ . Die Größe  $S(r, \theta)$  ist die differentielle oder lokale Masseempfindlichkeit und beschreibt die Frequenzänderung pro Masseänderung an einer bestimmten Position des Resonators. Es gilt:

$$S(r, \theta) = \frac{df}{dm}. \quad (2.22)$$

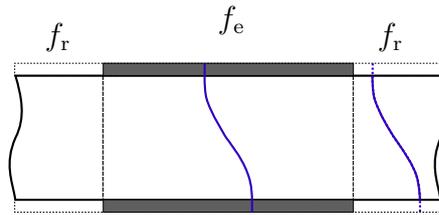
Mittels Integration über die Fläche des Resonators folgt aus  $S(r, \theta)$  die mittlere Masseempfindlichkeit  $S_m$

$$S_m = \frac{1}{\pi r^2} \int_0^{2\pi} \int_0^r S(r, \theta) r dr d\theta. \quad (2.23)$$

Wie Sauerbrey zeigte ist  $S_m$  demnach zwar eine Konstante für den jeweiligen Kristall, jedoch abhängig von der Empfindlichkeitsverteilung. Die lokale Masseempfindlichkeit ist proportional zum Quadrat der Schwingungsamplitude an der jeweiligen Position auf dem Resonator [1–4]. Daher kann die Schwingungsamplitude als Messgröße zur Bestimmung der Masseempfindlichkeit herangezogen werden.

### ***Energy Trapping***

Wie schon von Sauerbrey beobachtet, ist die Schwingung eines Resonators nicht über die gesamte Fläche homogen verteilt, sondern beschränkt sich auf den mittleren Teil. Ein partiell mit Elektroden versehener Resonator wird durch ein elektrisches Feld angeregt, das zwischen den beiden Elektroden lokalisiert ist. Dies führt zu einer Beschränkung der Vibrationsenergie auf den Elektrodenbereich und die Energie der Welle ist sozusagen in ebendiesem gefangen. Dieser Effekt wird als *Energy Trapping* bezeichnet. Da die beiden Bereiche mechanisch gekoppelt sind, wird ein Teil der Schwingungsenergie in den Randbereich übertragen und dieser zum Mitschwingen gezwungen. Die



**Abbildung 2.11: Energy Trapping** – Resonanzfrequenzen der Elektroden- und Randbereiche eines Resonators. Schematische Darstellung der akustischen Welle in den beiden Teilbereichen.

Schwingung ist hier jedoch stark gedämpft. Bestätigt wird dies u. a. durch Rechnungen und Simulationen, die unter der Annahme von unendlich ausgedehnten Resonatoren mit masselosen, unendlich dünnen Elektroden durchgeführt wurden [63].

Werden Elektroden mit endlicher Dicke nur auf einen Teilbereich eines piezoelektrischen Resonators aufgebracht, so muss die in den beiden Bereichen resultierende unterschiedliche Masse bzw. Dicke berücksichtigt werden. Das *Energy Trapping* wird dadurch verstärkt. Den beiden Bereichen unterschiedlicher Dicke entsprechen zwei verschiedene Eigenfrequenzen des Grundtons der Dickenscherschwingung, wie in Abb. 2.11 dargestellt. Diese Frequenzen werden mit  $f_e$  für den mit der Elektrode versehenen Bereich und  $f_r$  für den unbedeckten Randbereich bezeichnet [2]. Durch die zusätzliche Massebelastung des Elektrodenbereichs ist  $f_e$  kleiner als  $f_r$ . Für Anregungsfrequenzen  $f$  mit  $f_e < f < f_r$  treten stehende Wellen im Elektrodenbereich auf [64]. An der Grenze zwischen dem Elektroden- und dem Randbereich ist die Kopplung durch die unterschiedlichen Eigenfrequenzen gestört, so dass die Schwingung im Randbereich stark gedämpft ist und die Energie mit größer werdendem Abstand zur Elektrode exponentiell abnimmt [14]. Mit zunehmender Differenz von  $f_e$  und  $f_r$  nimmt die Kopplung ab und die Schwingungsamplitude im erzwungen schwingenden Randbereich wird geringer [59].

Durch das *Energy Trapping* wird der  $Q$ -Faktor erhöht und eine Halterung der Resonatoren am Randbereich ist annähernd verlustfrei möglich. Dadurch, dass die gefangenen Schwingungsmoden akustisch vom Rest des Resonators isoliert sind, lassen sich außerdem mehrere Resonatormodule auf einem Wafer positionieren, ohne dass eine gegenseitige Beeinflussung der Schwingungen auftritt.

In Bezug auf den hier vorgestellten Ansatz sind in der Literatur auch gegenteilige Aussagen zu finden, was die oben beschriebene energetische Kopplung

über den Elektrodenrand hinaus betrifft [65]. Diese soll hier nicht auf Masseinhomogenitäten beruhen, sondern auf dem elektrischen Anregungsbereich. Die Autoren sehen keinen gesicherten Zusammenhang zwischen dem sog. Streufeld am Rand der Elektroden und der Schwingungsausbreitung über diesen hinaus, sondern bestreiten ihn sogar. Die Sensitivität im Randbereich sei allein durch die Masseverteilung der Elektroden gegeben. So tritt auch bei einer vollflächigen Elektrode, die eine zusätzliche Masse in der Mitte der Elektrode besitzt, also bei homogener elektrischer Anregung über den gesamten Resonatorbereich, ein *Energy Trapping* auf. Die Autoren nutzen dies, um ein neues Elektrodendesign zu entwickeln, dass diese Randsensitivität reduziert. Dies ist unter anderem bei Messungen sinnvoll, bei denen eine homogene Massebeladung über den gesamten Bereich des Resonators erfolgt, wie z. B. bei der Adsorption von Flüssigkeiten oder Gasen. Dabei resultieren etwa 5–10 % der gemessenen Frequenzänderung durch die Beladung des Randbereichs und nicht des Elektrodenbereichs und verfälschen das Ergebnis [65]. Dennoch ist das Resultat vorerst dasselbe; eine inhomogene Verteilung der Amplitude, unabhängig davon, welche Ursachen nun anzunehmen seien.

### Schwingungsprofil von Dickenserschwingern

Das *Energy Trapping* führt zu einer nicht homogenen Verteilung der Auslenkung und somit auch der Masseempfindlichkeit. Die Schwingungsverteilung zeigt ein deutliches Maximum in der Mitte der Elektrode mit einem starken Abfall zum Rand. Messungen zeigen, dass die Verteilung als annähernd radial-symmetrisch um die Elektrodenmitte angenommen werden kann [1, 2, 13].

Verschiedene Ansätze wurden gemacht, um die Form von  $S(r, \theta)$  analytisch zu lösen. Auf eine umfassende Herleitung wird an dieser Stelle verzichtet, sie kann ausführlich in [2, 3, 13] nachgelesen werden. Es ergibt sich, dass die Amplitudenverteilung durch eine Bessel-Funktion beschrieben werden kann. Jedoch ist der Abfall am Elektrodenrand zu stark, was durch die Randbedingung von nicht vorhandener Auslenkung im Randbereich verursacht wird [2]. Die vorhergegangenen Überlegungen deuten jedoch darauf hin, dass sich die Schwingung auch noch im Randbereich etwas ausbreitet, was auch durch die experimentellen Untersuchungen gestützt wird [66]. Die Annäherung der räumlichen Verteilung der Schwingungsamplitude  $x(r)$  und der Masseempfindlichkeit  $S(r)$  mit einer Gauß-Funktion

$$S(r) = S_{\max} e^{-wr^2} \quad (2.24)$$

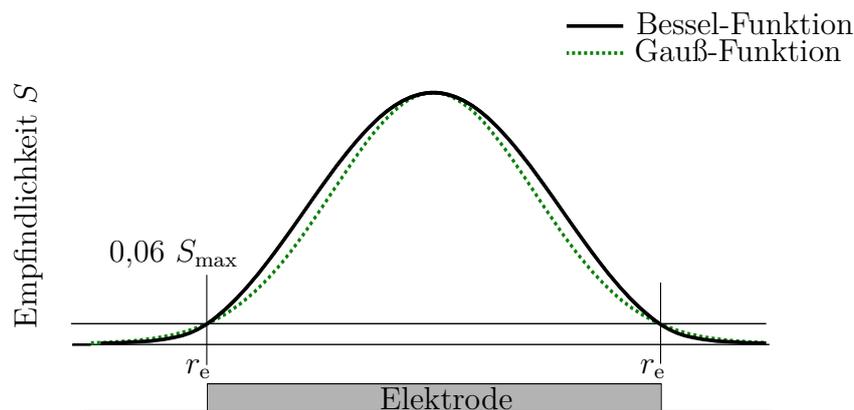
berücksichtigt diese Ausbreitung über den Elektrodenbereich und entspricht daher eher den experimentellen Resultaten, weshalb sie üblicherweise verwen-

det wird [2, 13]. Für planparallele Resonatoren ist die Empfindlichkeit vom Winkel  $\theta$  unabhängig [3, 4, 60]. Für plan-konvexe Resonatoren besteht jedoch eine Abweichung von der Rotationssymmetrie des Empfindlichkeitsprofils in Abhängigkeit von der Schwingungsrichtung. Parallel zur Scher-Schwingungsrichtung ergibt sich eine breitere Verteilung als senkrecht zur Schwingungsrichtung. Dies wird in verschiedenen Veröffentlichungen für Quarz-Resonatoren durch Rechnungen gezeigt [67, 68]. Die Verbreiterung kann dabei von etwa 10 % [69] bis zu 12,5 % betragen [3]. Da die hier verwendeten Resonatoren nur eine geringe Krümmung der Oberfläche aufweisen (vgl. Kap. 4.1), wird dieser Zusammenhang für die folgenden mathematischen Betrachtungen vernachlässigt. Bei experimentellen Untersuchungen ist dieser Effekt jedoch zu berücksichtigen. Die Breite  $w$  der Gauß-Verteilung ist abhängig von dem Radius der Elektroden.

$$w = \frac{-\ln(S_{r_e}/S_{\max})}{r_e^2}. \quad (2.25)$$

Für die Obertöne eines Resonators, der Scherschwingungen ausführt, gilt ein ähnlicher Verlauf des Amplitudenprofils, jedoch mit deutlich geringerer Breite. Die verringerte Breite des Schwingungsprofils bei höheren harmonischen Schwingungsmoden im Vergleich zur Grundmode wird hervorgerufen durch die Zunahme des *Energy Trappings* mit der Oberton-Ordnung und einer resultierenden Abnahme der effektiv angeregten Fläche [70–72]. Dieser Zusammenhang kann auch anhand der theoretischen Betrachtungen von Stevens und Tiersten [73] sowie der Berechnungen und Messungen von Hertl [74] nachvollzogen werden.

In [13] wurde für den Grundton von Quarz-Resonatoren empirisch das Verhältnis der Schwingungsamplitude am Elektrodenrand zur Amplitude in der Mitte der Elektrode  $x_{r_e}/x_{\max}$  zu 0,06 bestimmt. Es ist hier zu beachten, dass in der genannten Veröffentlichung das Amplitudenverhältnis durch die Messung einer Frequenzverschiebung bei einer Beladung ermittelt wurde. Diese Frequenzverschiebung wurde von den Autoren *ad hoc* als direkt proportional zur mechanischen Auslenkung angenommen. Diese Annahme wurde seither an mehreren Stellen widerlegt [2–4]. Tatsächlich ist die Frequenzänderung proportional zur Masseempfindlichkeit, so dass der Faktor 0,06 das Verhältnis von Masseempfindlichkeit im Randbereich zur Empfindlichkeit in der Elektrodenmitte  $S_{r_e}/S_{\max}$  beschreibt. Ähnliche Werte wurden von Cumpson *et al.* gemessen, die im Randbereich eine Sensitivität von 5 - 10 % der maximalen Sensitivität fanden [3]. Abb. 2.12 zeigt die Verteilung der Empfindlichkeit, beschrieben durch eine Gauß- und eine Bessel-Funktion.



**Abbildung 2.12: Energy Trapping** – Vergleich der Bessel- und der Gauß-Funktion zur Beschreibung der Empfindlichkeit in Abhängigkeit von der Position auf dem Resonator.

Die Form der Verteilung ist abhängig von der Stärke des *Energy Trappings*, was wiederum bestimmt wird durch die Dimensionen und die Masse der Elektroden [65]. Die Amplitudenverteilung wird mit zunehmender aufgebrachter Masse schmäler [59]. Sind auf Vorder- und Rückseite Elektroden mit verschiedenem Durchmesser angebracht, so wird die Form des Schwingungsprofils maßgeblich durch die Masse der kleineren Elektrode bestimmt [65, 66]. Bei einer zunehmenden Massebelastung nur auf der kleineren Elektrode wird der Anteil der Masseempfindlichkeit im Elektrodenbereich größer, während der im Randbereich sinkt. Auf diese Art und Weise lassen sich durch die Wahl der Elektrodengeometrien die Empfindlichkeiten von Resonatoren einstellen.

Wie in Abschnitt 2.3.3 angemerkt, beeinflusst auch die Form des Resonators die Konzentration der Schwingungsenergie auf die Resonatormitte. Handelt es sich nicht um planparallele, sondern plan-konvexe Resonatoren, ist die Gauß-Verteilung selbst eine Lösung der Wellengleichung und nicht nur eine Näherung [75]. Die größere Dicke in der Mitte des Resonators sorgt für eine geringere Resonanzfrequenz an dieser Stelle und somit ein verbessertes *Energy Trapping*. Messungen bestätigten, dass die Amplitudenverteilung für plan-konvexe Resonatoren schmäler ist als für planparallele [2, 3, 66]. Die hier verwendeten Resonatoren weisen eine, wie in Kap. 4.1 beschrieben, geringe bikonvexe Form auf. Demnach ist das *Energy Trapping* ebenfalls leicht verbessert gegenüber planen Scheiben.

Abgesehen von den Elektroden hat auch die piezoelektrische Kopplung im Material Einfluss auf das *Energy Trapping*, wie es in [58] gezeigt wurde. Die

Autoren definieren einen Abklingkoeffizienten  $\xi a$ , der das Maß des *Energy Trappings* widerspiegelt. Den Ansatz bildet dabei der exponentielle Abfall der Auslenkung  $u$  am Rand einer Elektrode mit dem Radius  $a$

$$u = A \exp(\xi(a - x_1)) \quad \text{für } x_1 \geq a. \quad (2.26)$$

Für lokalisierte Dickenscherschwingungen wird der Koeffizient angegeben mit:

$$\xi^2 a^2 \cong \frac{\pi^2 a^2 c_{66}}{2h^2 \gamma} \left( R + \frac{4k_{26}^2}{\pi^2} \right). \quad (2.27)$$

Die Größen  $2a$  und  $2h$  sind hier der Durchmesser der Elektroden bzw. die Dicke des Resonators. Der Parameter  $R$  repräsentiert eine Massebeladung, während  $c_{66}$  die Steifigkeit und  $k_{26}^2$  der Kopplungskoeffizient sind. Ein größerer Kopplungskoeffizient  $k_{26}^2$  führt somit zu einem verbesserten *Energy Trapping* und verändert demzufolge die Breite der Amplitudenverteilung. Die Kopplung ist ein materialspezifischer Parameter, der bei den piezoelektrischen Materialien LGS oder Lithiumniobat höher ist als bei Quarz. Somit kann dies in die Wahl des Materials für sensorische Anwendungen einbezogen werden, insbesondere, da der Beitrag der Kopplung quadratisch eingeht. Für die hier folgenden Untersuchungen hinsichtlich der Abhängigkeiten des *Energy Trappings* ist dies jedoch kein relevanter Parameter, da nur ein Material untersucht wird.

## 2.4 Sensoreffekte

Das Resonanzverhalten eines Resonators ist abhängig von diversen externen Einflüssen und wird demnach als Messgröße herangezogen. So werden Scherschwinger seit langem als Mikrowaagen zur Detektion kleiner Massen genutzt. Werden chemisch aktive Sensorschichten auf den Resonator aufgebracht, so können weitere Aussagen über umgebungsbedingte Änderungen der Schichteigenschaften, wie z. B. Masse oder Leitfähigkeit, getroffen werden. Dadurch ist mit geeigneter Wahl des Schichtmaterials die sensorische Erfassung der Zusammensetzung des Umgebungsgases möglich. In Abhängigkeit von den Elektroden- und Schichtgeometrien lassen sich dabei verschiedene Sensoreffekte ausnutzen.

## Piezelektrische Materialien: Langasit

Eine Voraussetzung für die Anwendung resonanter piezelektrischer Sensoren in Verbrennungsprozessen ist die Verfügbarkeit von Materialien, die auch bei den dort herrschenden Temperaturen zuverlässig arbeiten. Als Anwendungsbeispiele seien hier die Prozessüberwachung in Müllverbrennungsanlagen mit Temperaturen von bis zu 1500 °C bei beispielsweise Verbrennung von biogenen Festbrennstoffen [76, 77] oder in Kleinkraftwerken genannt. Auch die Kontrolle des Abgasausstoßes in Festoxid-Brennstoffzellen, bei denen Temperaturen von etwa 700 bis zu 1000 °C auftreten [78], ist eine Einsatzmöglichkeit von resonanten Gassensoren. Verbrennungsprozesse in automobilen Otto- oder Dieselmotoren erreichen noch deutlich höhere Temperaturen bis etwa 2500 °C. Eine solche Stabilität ist jedoch bei den bisher gängigen piezelektrischen Wandlern nicht gegeben. So weist der häufig für piezelektrische Anwendungen genutzte  $\alpha$ -Quarz bei 573 °C eine Phasenumwandlung von  $\alpha$ - zu  $\beta$ -Quarz [79] auf und ist nicht mehr piezelektrisch nutzbar. Weiterhin nehmen die Verluste ab etwa 300 °C stark zu, so dass die Güte abnimmt und dadurch die Resonanzfrequenz schwerer zu bestimmen ist.

Als vielversprechendes Material für höhere Anwendungstemperaturen hat sich inzwischen Langasit ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ , LGS) ergeben. Piezelektrische Wandler, die auf diesem Material basieren, sind bis zu einer Temperatur von etwa 1400 °C piezelektrisch nutzbar [80]. Langasit kristallisiert in trigonaler Struktur mit der Punktgruppe 32 und kann mit dem Czochralski-Verfahren aus der Schmelze gezogen werden [81–83]. In Abb. 2.13 ist die Elementarzelle des Langasit dargestellt.

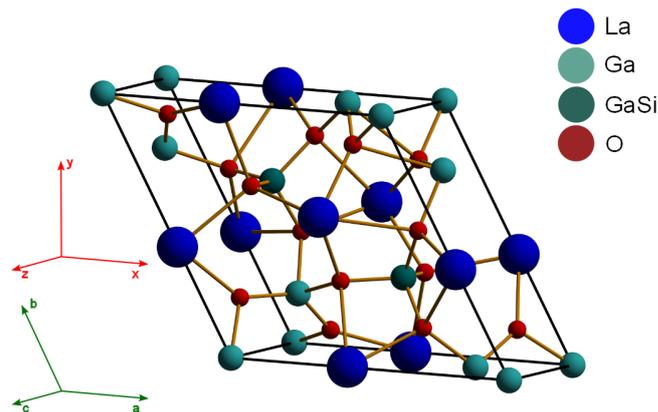
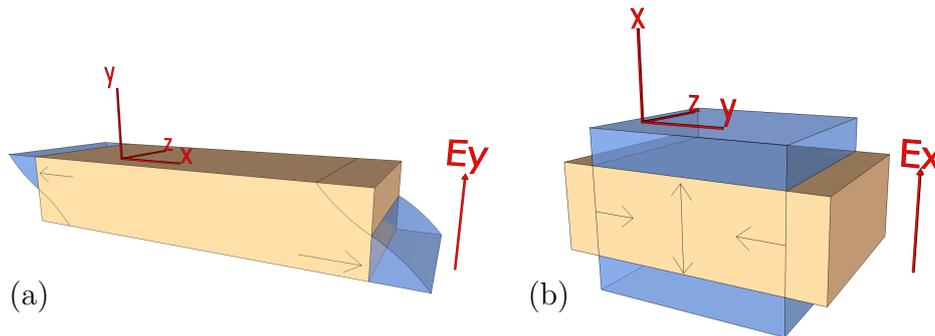


Abbildung 2.13: Langasit – Elementarzelle des Langasit.



**Abbildung 2.14: Schwingungsmodi des Langasit** – Mögliche Schwingungsformen des Langasit. (a) Dickenscherschwingung in x-y-Richtung,  $\bar{E}$  in y-Richtung, (b) Dehnungsschwingung in x- und y-Richtung,  $\bar{E}$  in x-Richtung.

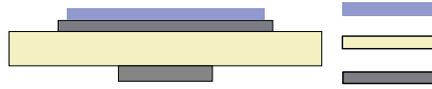
Die allgemeine Struktur kann mit  $A_3BC_3D_2O_{14}$  beschrieben werden. Die  $La^{3+}$ -Atome besetzen die A-Plätze,  $Ga^{3+}$  die B- und C-Plätze, sowie die Hälfte der D-Plätze. Die andere Hälfte der D-Plätze wird durch Silizium besetzt, wobei die Besetzung statistisch verteilt ist.

Die Schmelztemperatur von Langasit liegt bei  $1473^\circ\text{C}$ . Bis zu dieser Temperatur weist das Material keine Phasenumwandlung auf und kann bis zu eben dieser piezoelektrisch angeregt werden [80]. Die Anregung von Volumenschwingungen (*bulk acoustic wave*, BAW) bei Temperaturen bis zu  $900^\circ\text{C}$  wurde bereits im Jahr 2001 gezeigt [84]. In einer Veröffentlichung von Hornsteiner *et al.* werden Oberflächenwellen (*surface acoustic wave*, SAW) in Langasit bis  $1000^\circ\text{C}$  angeregt [85]. Der atomare Transport sowie die Temperaturstabilität wurde in der Vergangenheit eingehend untersucht und die Grenzen der Anwendbarkeit dieses Materials bestimmt [50, 85, 86].

Zu den vielversprechenden Eigenschaften von Langasit zählen neben der hohen Temperaturstabilität unter anderem auch die vergleichsweise hohen piezoelektrischen und elektromechanischen Koeffizienten. So ist der piezoelektrische Koeffizient  $d_{11}$  mit  $-6,2\text{ pC/N}$  fast drei mal so groß wie der von Quarz mit  $-2,3\text{ pC/N}$  [87–89]. Desweiteren ist die elektromechanische Kopplungskonstante  $k^2$  größer als beim Quarz [90, 91] und die Dämpfung des LGS auch bei hohen Temperaturen geringer [80]. Für den Langasit gilt folgender piezoelektrischer Koeffizient

$$d_{k\lambda}^{LGS} = \begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.28)$$

Mit  $d_{11} = -6,2\text{ pC/N}$  und  $d_{14} = 5,4\text{ pC/N}$  [89]. Die Notation folgt hier ebenfalls



**Abbildung 2.15: Sensorprinzip** – Schematische Darstellung des Mikrowaageprinzips.

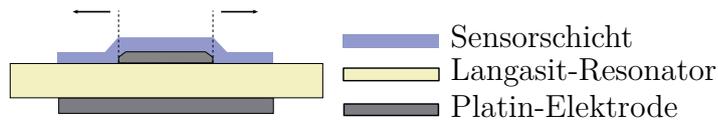
der verkürzten Matrixschreibweise. Der vordere Index mit  $k = 1, 2, 3$  gibt die Richtung des elektrischen Feldes an, der hintere entspricht dem jeweiligen Eintrag im Dehnungstensor  $S_\lambda$ .

Mit den Materialgleichungen (Anhang B) können anhand des piezoelektrischen Tensors die möglichen Schwingungsformen von Langasit bei elektrischer Anregung bestimmt werden. Für einen Kristallschnitt, bei dem die elektrische Anregung in z-Richtung erfolgt, ergibt sich keine Schwingung. Für ein in y-Richtung angelegtes elektrisches Feld  $\vec{E}$  resultiert die in Abb. 2.14 a gezeigte Schwingung. Für ein  $\vec{E}$ -Feld in x-Richtung folgt eine Dickenschwingung gemäß Abbildung b. Aus den Tensoreinträgen ergeben sich noch weitere Schwingungsformen, deren Anregung aber aufgrund der Geometrie und der Notwendigkeit einer Halterung oft nicht möglich ist.

### 2.4.1 Mikrowaage

Für die Anwendung als Mikrowaage wird der oben genannte Effekt ausgenutzt, dass die Resonanzfrequenz eines Resonators durch eine auf den Kristall aufbrachte Masse verändert wird. Beschrieben wird dieser Zusammenhang durch die Sauerbrey-Gleichung (Gl. (2.20)). Zum Beispiel werden Quarzmikrowaagen genutzt, um bei Beschichtungsprozessen die Abscheidegeschwindigkeit zu messen. Insbesondere können auch sehr kleine Massen im Bereich von Nanogramm detektiert werden [14]. Nicht nur die Masse einer aufbrachten Schicht kann über die Verschiebung der Frequenz bestimmt werden. Änderungen der Frequenz oder der Schwingungsamplitude können ebenfalls auf Änderungen des in Kontakt befindlichen Elementes (Schicht oder Flüssigkeit) zurückzuführen sein.

In Abb. 2.15 ist der prinzipielle Aufbau einer Mikrowaage dargestellt. Auf Ober- und Unterseite eines Resonators sind schlüsselringförmige Elektroden mit unterschiedlichem Durchmesser angebracht. Die Sensorschicht befindet sich auf der größeren Elektrode, ohne deren Bereich zu überlappen. Eine Änderung der Schichtmasse kann dann anhand der Verschiebung der Resonanz-



**Abbildung 2.16: Leitfähigkeitsmodus** – Resonator im Leitfähigkeitsmodus, die Pfeile bezeichnen die sich vergrößernde Elektrodenfläche.

frequenz gemäß Gl. (2.20) detektiert werden. Da der Schichtbereich kleiner ist als der der Elektrode, kann eine Änderung der Schichtleitfähigkeit die Resonanzfrequenz nicht beeinflussen. Sie ist nur abhängig von den mechanischen Eigenschaften der Schicht.

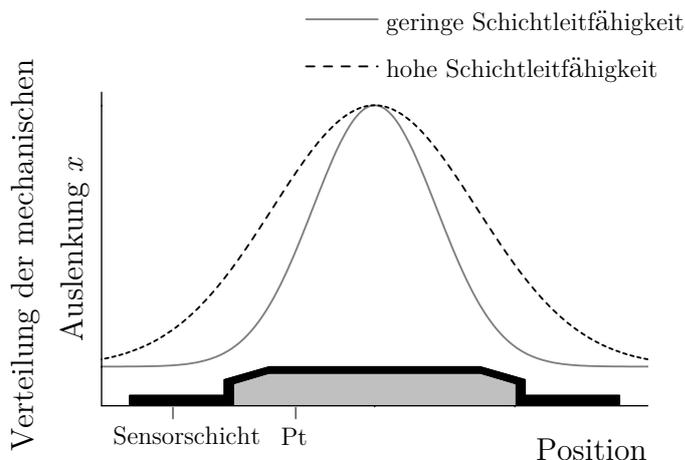
Das Schwingungsprofil wird überwiegend von der kleineren Elektrode bestimmt. Ist jedoch die aufgebrauchte Masse zu groß, weicht die Masseempfindlichkeit deutlich von der durch die Sauerbrey-Gleichung bestimmten ab.

## 2.4.2 Leitfähigkeitsmodus

Neben der Anwendung als Mikrowaage, kann ein weiterer Sensoreffekt genutzt werden. Der in Abb. 2.16 dargestellte Aufbau ähnelt dem der Mikrowaage. Der Resonator ist ebenfalls mit verschieden großen Elektroden beschichtet, die Sensorschicht befindet sich jedoch auf der kleinen Elektrode.

Der Durchmesser der Schicht ist dabei größer als der der Elektrode. Durch diese Überlappung können zusätzliche Schicht- bzw. Umgebungsparameter sensorisch erfasst werden. In dieser Arbeit wird eine Metalloxidschicht verwendet, deren Leitfähigkeit vom umgebenden Sauerstoff-Partialdruck ( $p_{O_2}$ ) abhängt. Mit abnehmendem  $p_{O_2}$  verändert sich die Leitfähigkeit der Sensorschicht von isolierend zu leitend. Dadurch vergrößert sich der effektive Elektrodendurchmesser, was zu einer Verringerung des *Energy Trappings* führt; das Schwingungsprofil des Resonators wird nach Gl. (2.25) breiter, wie auch schematisch in Abb. 2.17 gezeigt wird.

Das hier verwendete Metalloxid Ceroxid sowie die zugrundeliegenden Defektmechanismen, die für die  $p_{O_2}$ -abhängige Leitfähigkeitsänderung verantwortlich sind, werden im folgenden Abschnitt zusammenfassend dargelegt. Darüber hinausgehend sind die Transporteigenschaften dünner Metalloxidschichten an anderer Stelle eingehend betrachtet worden [80, 92–94] und stehen nicht im Fokus dieser Arbeit. Die Effekte werden an dieser Stelle nur genutzt, um Aussagen über das Schwingungsverhalten bei sich verändernder Elektrodenfläche



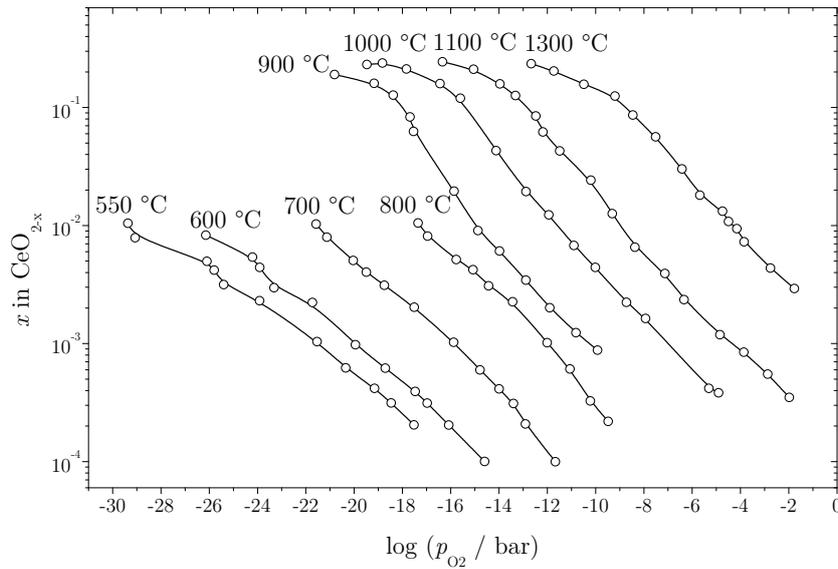
**Abbildung 2.17: Schwingungsprofil** – Verteilung der mechanischen Auslenkung in Abhängigkeit von der Schichtleitfähigkeit.

zu erhalten. Es soll noch angemerkt werden, dass der Langasit bei den vorliegenden Temperaturen von ca. 580 °C und bei Sauerstoff-Partialdrücken größer  $10^{-21}$  bar stabil bleibt. Dies wurde in [95] umfassend behandelt und bedeutet, dass oberhalb dieses  $p_{O_2}$  Änderungen der elektrischen Eigenschaften des Gesamtsystems auf die Sensorschicht zurückgeführt werden können.

### Resistive Materialien: Ceroxid

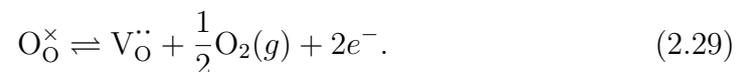
Ceroxid ( $CeO_2$ ) gehört zu der Gruppe der Metalloxide, die sich durch hohe Schmelztemperaturen auszeichnen und Transparenzen bis über 90% erreichen können [94, 96–98]. Es kristallisiert in der kubisch flächenzentrierten Kalziumfluorid-Struktur und hat eine Schmelztemperatur von ca. 2727 °C [99]. Gleichzeitig reagieren die Metalloxide auf chemische Wechselwirkungen mit den Umgebungsgasen mit der Änderung der elektrischen und mechanischen Eigenschaften. Dieser Effekt macht sie zu interessanten Materialien in der Anwendung als Gassensoren [98, 100–102]. Beispielsweise wurde in [80] die Anwendbarkeit von metalloxidbasierten Sensoren zur CO-Detektion bei Temperaturen von 600 °C gezeigt. Eine Anwendung bis 1100 °C ist prinzipiell möglich.

Unter Einfluss reduzierender Atmosphären für Temperaturen oberhalb 450 °C ist eine Änderung der Stöchiometrie ( $CeO_{2-x}$ ) möglich. Die Isothermen für einen Temperaturbereich von 550 bis 1300 °C sind nach Mogensen *et al.* [94]

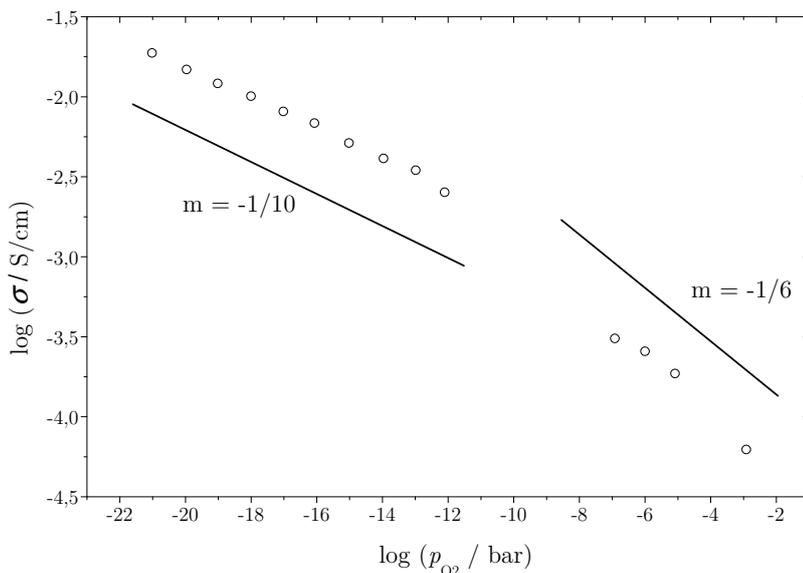


**Abbildung 2.18:**  $\text{CeO}_{2-x}$  – Nicht-Stöchiometrie von  $\text{CeO}_{2-x}$  in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck und der Temperatur. Entnommen aus [94], mit Genehmigung von ELSEVIER.

in Abb. 2.18 dargestellt. Durch das entstehende Sauerstoff-Defizit bei einer Reduktion werden die Oxidationsstufen der Cer-Atome von  $\text{Ce}^{4+}$  ( $\text{Ce}_{\text{Ce}}$ ) zu  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{Ce}'_{\text{Ce}}$ ) reduziert. Zur Wahrung der Ladungsneutralität werden zweifach positiv geladene Sauerstoff-Fehlstellen ( $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ) sowie Elektronen gebildet. Diese Punktdefekte führen zu einer Änderung der Leitfähigkeit, die als sensorische Messgröße genutzt werden kann. Bei diesem Vorgang stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Sauerstoff-Aktivität im Material und der Umgebung ein. Das entsprechende Defektgleichgewicht kann unter Nutzung der Kröger-Vink-Notation folgendermaßen dargestellt werden



Als äquivalente Betrachtungsweise werden die bei der Reaktion gebildeten Elektronen häufig als am Cer-Atom lokalisiert behandelt. Das Elektron wird durch die Gitterverzerrung der benachbarten Atomrümpfe im Potential eines Ions ‚gefangen‘. Der gesamte Defekt, bestehend aus Elektron und der Verzerrung, kann als kleines Polaron beschrieben werden, das über thermisch aktivierte Hopping-Prozesse zur elektronischen Leitung beiträgt. Voraussetzung dafür ist eine genügend große thermische Energie, so dass Ladungsträger die



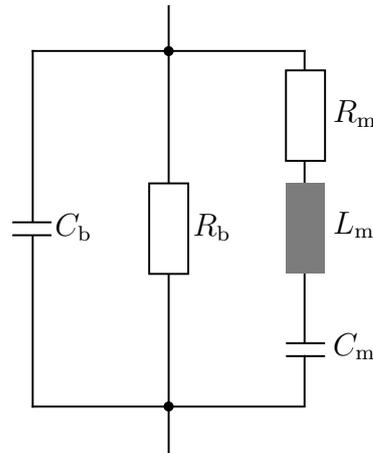
**Abbildung 2.19:**  $\text{CeO}_{2-x}$  – Leitfähigkeit einer dünnen  $\text{CeO}_{2-x}$ -Sensorschicht in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck. Entnommen aus [80], mit Genehmigung des Autors.

räumlich und energetisch verteilten Elektronenzustände erreichen können und so zum Ladungsträgerstrom beitragen [94, 103, 104].

Die Gesamtleitfähigkeit des Materials setzt sich aus der ionischen Leitung über die Diffusion der Sauerstoff-Ionen und dem elektronischen Beitrag der Polaronen zusammen. Bei hohen  $p_{\text{O}_2}$  ist die Ionenleitung dominierend, mit sinkendem Partialdruck bestimmt der elektronische Anteil mit dem Polaronenhopping die Leitfähigkeit. Über das Massenwirkungsgesetz lässt sich die Gleichgewichtskonstante  $k$  ermitteln.

$$k = [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]n^2p_{\text{O}_2}^{1/2}. \quad (2.30)$$

Mit der Neutralitätsbedingung  $2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = n$  folgt, dass die Anzahl der Elektronen, die zur Leitung beitragen, proportional zu  $p_{\text{O}_2}^m = p_{\text{O}_2}^{-1/6}$  ist [105]. Das heißt, dass die Leitfähigkeit mit sinkendem Sauerstoff-Partialdruck mit  $m = -1/6$  steigt. In vorangegangenen Arbeiten der Arbeitsgruppe wurden verschiedene  $p_{\text{O}_2}$ -Abhängigkeiten für die Leitfähigkeit gefunden (Abb. 2.19, nach Richter [80]). Es wurde eine Leitfähigkeit proportional zu  $p_{\text{O}_2}^{-1/6}$  für hohe Partialdrücke festgestellt. Für  $p_{\text{O}_2}$  unterhalb von  $10^{-10}$  bar ist  $\sigma \propto p_{\text{O}_2}^{-1/10}$ . Eine von  $-1/6$  abweichende Steigung wurde ebenfalls von Suzuki *et al.* in nanokristallinem Ceroxid beschrieben und auf den Einfluss von Oberflächen- und Korngren-



**Abbildung 2.20: Butterworth-van Dyke-Ersatzschaltbild** – Erweitertes BvD-Ersatzschaltbild.

zenergieeffekten zurückgeführt [106]. Eine stärkere oder schwächere Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom  $p_{O_2}$  lässt sich durch Dotierung erreichen, indem weitere Sauerstoff-Leerstellen erzeugt werden [94].

### 2.4.3 Beschreibung der Resonatoreigenschaften mittels elektrischer Ersatzschaltbilder

Ein gängiges Verfahren zur Beschreibung der elektrischen Eigenschaften von BAW-Resonatoren, ist die Näherung mit dem Butterworth-van Dyke-Ersatzschaltbild (BvD) [50, 107–109]. Dabei werden die Eigenschaften des Resonators durch elektrische Parameter wiedergegeben, da diese häufig leichter zugänglich sind. Das in Abb. 2.20 dargestellte erweiterte BvD-Ersatzschaltbild besteht aus einem statischen Zweig mit der Parallelkapazität  $C_b$ , die durch die dielektrische Konstante des Resonatormaterials, die Fläche der Elektroden auf beiden Seiten des Resonators und die Dicke des Resonators bestimmt wird. Durch die Piezoelektrizität des Resonators sind die elektrischen und mechanischen Eigenschaften gekoppelt. Dies führt zu weiteren Beiträgen und somit zu weiteren Elementen im Ersatzschaltbild, die parallel zur statischen Kapazität geschaltet sind. Dieser akustische Zweig enthält den Serienwiderstand  $R_m$ , die Serienkapazität  $C_m$  und die Induktivität  $L_m$ . In der erweiterten Version des Ersatzschaltbildes ist ein weiterer Widerstand  $R_b$  parallel eingefügt, der die erhöhte Leitfähigkeit des Resonatormaterials bei hohen Temperaturen berücksichtigt. Die Indizes bezeichnen an dieser Stelle die Volumeneigenschaften *bulk* (b) und die Schwingungseigenschaften *motional* (m).

Bereits in vorangegangenen Arbeiten der Arbeitsgruppe wurden die Abhängigkeiten dieser elektrischen Parameter von den Resonatoreigenschaften eingehend behandelt [50, 110]. So ist unter anderem der Volumenwiderstand  $R_b$  mit der Änderung der effektiven Elektrodenfläche verknüpft. Dies kann in folgendem Zusammenhang direkt abgelesen werden

$$R_b = d_R / (\sigma_R A_E), \quad (2.31)$$

wobei die Parameter  $d_R$  und  $\sigma_R$  die Dicke des Resonators und dessen Leitfähigkeit bezeichnen, während  $A_E$  die Fläche der Elektroden darstellt. Weiterhin sind auch die Parallelkapazität und die Induktivität mit der Elektrodenfläche verknüpft [50]. Es gelten

$$C_b = (\varepsilon_R A_E) / d_R \quad \text{und} \quad L_m = (d_R^3 \rho_R) / (8 A_M e_R^2), \quad (2.32)$$

mit  $\varepsilon_R$  und  $e_R$  der dielektrischen und piezoelektrischen Konstanten, sowie  $\rho_R$  der Dichte des Resonatormaterials und  $A_M$  der effektiv angeregten Fläche. Durch das *Energy Trapping* ist  $A_M$  dabei kleiner als die Elektrodenfläche  $A_E$ . Es ergibt sich somit, dass die Kapazitäten direkt proportional zur entsprechenden Fläche sind, während die Widerstände und die Induktivität eine reziproke Proportionalität aufweisen. Als Folge des *Energy Trappings* sind die Änderungen der akustischen Parameter  $L_m$  und  $R_m$  in Abhängigkeit von der effektiven Elektrodenfläche deutlich kleiner als die der Parameter des elektrischen Zweigs ( $R_b$  und  $C_b$ ).

Gemessen werden diese Parameter zum einen durch Impedanzspektroskopie im Niederfrequenzbereich. Hiermit lassen sich  $R_b$  und  $C_b$  bestimmen. Zum anderen wird mit einem Netzwerkanalysator bei Frequenzen in der Umgebung der Resonanz gemessen, um die Elemente des akustischen Zweigs zu ermitteln. Bei Frequenzen nahe der Resonanzfrequenz wird die Admittanz des Resonators durch die akustischen Beiträge bestimmt, während bei Frequenzen entfernt von der Resonanz die statische Kapazität die Admittanz dominiert [108].

Die Verluste eines Resonators spiegeln sich im Serienwiderstand  $R_m$  im akustischen Zweig des Ersatzschaltbildes wider. Beschreiben lassen sich die Verluste mit der effektiven Viskosität  $\eta_R$  und der Leitfähigkeit  $\sigma_R$ , die beide temperaturabhängig sind. Bei niedrigen Temperaturen ist die Dämpfung vorwiegend durch die viskosen Eigenschaften des Resonators bestimmt. Mit zunehmender Temperatur steigt der Einfluss der Leitfähigkeit [51].

### 2.4.4 Berechnung der Auslenkung

Für die Berechnung der mechanischen Auslenkung  $x$  gibt es mehrere Ansätze. Die statische Auslenkung  $x_{\text{Stat}}$  lässt sich wie in Anhang B beschrieben über die Amplitude der Anregungsspannung und den piezoelektrischen Koeffizienten berechnen (vgl. Gl. (B.7)). Im Resonanzfall gilt diese Beziehung allerdings nicht mehr. Als einfache Faustformel zur Berechnung der Auslenkung bei Resonanz wird häufig der von Martin und Hager vorgestellte Zusammenhang angegeben [13]

$$x_{\text{Res}} = Q \cdot x_{\text{Stat}} = Q \cdot d_{k\lambda} U_A. \quad (2.33)$$

Die rein mechanische Auslenkung (quasistatisch) wird demnach im Resonanzfall um die Güte des Resonators, also den  $Q$ -Faktor erhöht. Diese Beziehung gilt allerdings nur für den Fall geringer Dämpfung, der spätestens bei hohen Temperaturen nicht angenommen werden kann.

Außerdem ist es bei den typischen Resonatormaterialien und -geometrien nicht immer möglich, die jeweilige statische Auslenkung zu bestimmen, da sehr hohe Anregungsspannungen notwendig sind, um hinreichend große Auslenkungen zu erhalten. In der Literatur finden sich verschiedene Ansätze und Gleichungen, mit denen die Amplituden präziser zu bestimmen sind oder die Korrekturterme zur Gleichung von Martin und Hager beinhalten. Darunter sind sowohl theoretische Betrachtungen und Simulationen als auch experimentell bestimmte Zusammenhänge [111, 112]. So wurde von Hertl *et al.* über optische Speckel-Messungen die Amplitudenverteilung von plan-konvexen Quarz-Resonatoren bestimmt [112].

Von Johannsmann *et al.* wurde der Zusammenhang

$$x = \frac{4}{(\pi n)^2} Q d_{26} U_A \quad (2.34)$$

berechnet und experimentell verifiziert [15].  $n$  ist hier die Nummer des Overtons. Für den Grundton gilt  $n = 1$ ; der erste auftretende Oberton bei einem Scherschwinger-Resonator ist  $n = 3$ . Für die experimentelle Überprüfung wurden Kratzer in einer Quarz-Platte mit AFM und SEM beobachtet. Bei piezoelektrischer Anregung werden die Mikroskopbilder aufgrund der Schwingung der Platte verwischt und über den Grad der Verwischung lässt sich die Auslenkung bestimmen. Der Zusammenhang  $x \propto 1/n^2$ , der hier enthalten ist, wurde durch die Simulation aus [111] bestätigt.

Es ist dabei zu berücksichtigen, dass die theoretischen Betrachtungen ausgehend von Martin und Hagers [13] Annahme einer unendlich ausgedehnten

Platte erstellt wurden. Daher sind Randeffekte und Effekte wie das *Energy Trapping* nicht berücksichtigt. Die gemessenen Auslenkungen können demnach nicht exakt mit den theoretisch ermittelten übereinstimmen und es sind keine Aussagen über die räumliche Verteilung der Schwingungsamplitude enthalten.

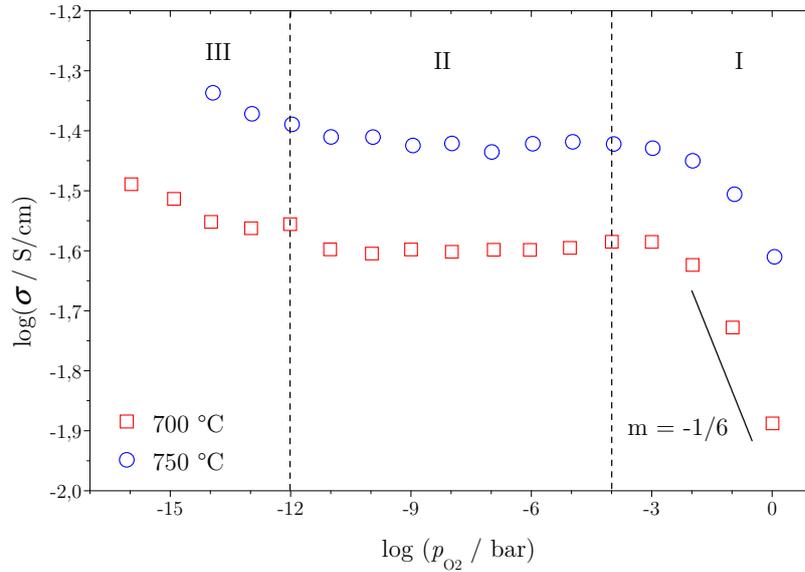
## 2.5 Expansionseffekte

Nicht-stöchiometrische Metalloxide, wie dotiertes Ceroxid, werden seit einiger Zeit für Hochtemperaturanwendungen bei Energiewandlungsprozessen genutzt, wie zum Beispiel in Festoxidbrennstoffzellen (SOFC) oder als sauerstoffpermeable Membranen. Der dominierende Leitungsmechanismus einiger dieser Metalloxide ist die Ionenleitung. Dies und die verhältnismäßig hohe Leitfähigkeit auch bei geringen Betriebstemperaturen machen die Anwendung als Elektrolyt in SOFCs interessant.

Durch die Expansion aufgrund der Änderung der Stöchiometrie bei Reduktion treten mechanische Spannungen im Material auf. Dies kann durch entstehende Risse zur Zerstörung der Membranen oder Brennstoffzellen führen und wird daher seit kurzem eingehend untersucht [113,114]. Darüber hinaus soll in dieser Arbeit untersucht werden, ob der Dehnungseffekt bei Aktuatoren genutzt werden kann. Um die Gitterausdehnung des Materials und die Zusammenhänge mit der Stöchiometrie und der Leitfähigkeit zu verstehen, wird das verwendete Material in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

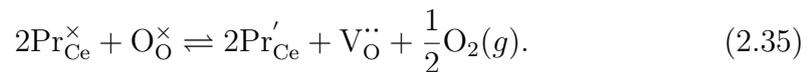
### Defektchemie von dotiertem Ceroxid

Ceroxid bildet bei Dotierung mit niedrig valenten Kationen (Akzeptoren), wie zum Beispiel Gd, Sm und Y, Mischkristalle mit einer hohen Konzentration an  $p_{\text{O}_2}$ -unabhängigen Sauerstoff-Leerstellen ohne Bildung von quasifreien Elektronen. An dieser Stelle ist Praseodym-dotiertes Ceroxid ( $\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ , PCO) ein interessantes Material, da sowohl die Cer-Atome als auch das Praseodym eine sauerstoffpartialdruckabhängige Valenz aufweisen. Die Änderung der Oxidationsstufen der beiden Atomsorten findet in unterschiedlichen  $p_{\text{O}_2}$ -Bereichen statt, wodurch sich Bereiche mit verschiedenen Transportmechanismen ergeben. Aus diesem Grund wurde PCO in verschiedenen Arbeiten als Modellsystem für diverse  $p_{\text{O}_2}$ -abhängige Eigenschaften der Metalloxide verwendet [114,115].



**Abbildung 2.21: 4-Punkt-DC-Leitfähigkeit von PCO** – Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-x}$  vom Sauerstoff-Partialdruck für 700 und 750 °C. Entnommen aus [105], mit Genehmigung des Autors.

PCO weist bei Temperaturen ab 600 °C eine  $p_{\text{O}_2}$ -abhängige ionische Leitfähigkeit auf und für genügend hohe Pr-Konzentrationen einen entsprechenden Anteil von elektronischer Leitfähigkeit [103]. Mit sinkendem Partialdruck, bis ungefähr  $10^{-6}$  bar, diffundiert Sauerstoff aus dem Material, Leerstellen entstehen und das  $\text{Pr}^{4+}$  wird zu  $\text{Pr}^{3+}$ . Bei ausreichender Pr-Konzentration ergibt sich ein gemischt ionisch-elektronisches Leitfähigkeitsverhalten (MIEC). Der elektronische Beitrag wird dabei durch das Polaronenhopping zwischen Praseodym-Plätzen verschiedener Oxidationsstufe getragen (Bereich I in Abb. 2.21, aus [105]). Für den Fall, dass alle Pr-Atome den trivalenten Zustand angenommen haben, verschwindet der Polaronenbeitrag und das Material wird nahezu vollständig ionisch leitend und unabhängig vom  $p_{\text{O}_2}$  (Bereich II). Für noch geringere  $p_{\text{O}_2}$  weist PCO wieder einen gemischt ionisch-elektronischen Transport auf (Bereich III). Durch das erneute Ausdiffundieren von Sauerstoff wird  $\text{Ce}^{4+}$  zu  $\text{Ce}^{3+}$ . Der Transportmechanismus ist daher ein Resultat der hohen Leerstellenkonzentration und des Polaronenhoppings zwischen unterschiedlich valenten Cer-Plätzen. Die Reduktionsgleichung lautet [103]



Das hier verwendete PCO liegt in der Form  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-x}$  (PCO10) vor. Der Sauerstoff-Selbstdiffusionskoeffizient von PCO dieser Stöchiometrie wurde zu  $1,34 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  bestimmt [116], so dass die Diffusionsprozesse im Material sehr schnell ablaufen.

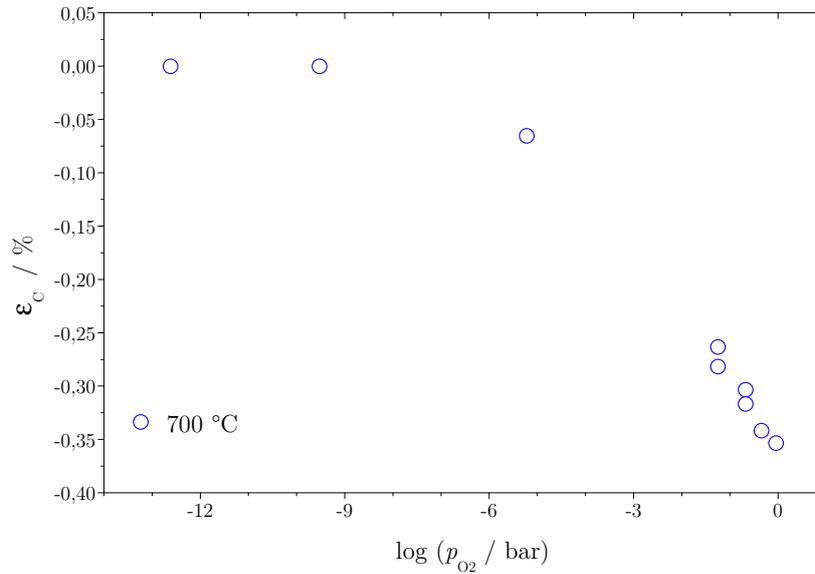
### Chemo-mechanische Expansion

Bei der Bildung von Defekten in Metalloxiden wird häufig eine Gitterverzerrung verursacht, die zu einer Expansion oder Kompression des Materials führt.

Die Ursache der chemisch induzierten Expansion liegt, wie zum Beispiel in [113,117] beschrieben, in miteinander konkurrierenden Effekten durch die Reduktion. Zum einen wird bei der Reduktion eine Sauerstoff-Leerstelle gebildet, deren Radius kleiner ist als der des zuvor vorhandenen Sauerstoff-Ions, was zu einer Kompression führt. Die Leerstelle verursacht eine elektrostatische Abstoßung der umgebenden Kationen, die in einer Expansion resultiert. Darüber hinaus verändert sich die Oxidationsstufe der Cer-Ionen bei der Reduktion von IV+ zu III+ und der Radius des Cer-Ions nimmt zu. Dabei überwiegt der letztgenannte Effekt und es resultiert eine Gesamtvergrößerung der Gitterkonstanten. Ein Modell, mit dem die effektiven Radien der Sauerstoff-Leerstellen, Kationen und Dotieratome und deren Einfluss auf die Gitterkonstanten von dotiertem Ceroxid berechnet werden können, wurde von Hong und Virkar in [117] vorgestellt. Experimentelle Daten sowie numerische Lösungen wurden von Marrocchelli *et al.* veröffentlicht [113].

Da sowohl bei sinkendem  $p_{\text{O}_2}$  als auch bei steigender Temperatur mehr Sauerstoff-Leerstellen gebildet werden, ist auch die chemische Expansion temperaturabhängig. Die Expansion kann ebenfalls durch eine Dotierung mit Fremdatomen beeinflusst werden, die die Leerstellenkonzentration im Kristall verändert [118]. Da die Ursachen der Änderungen der Ladungsträgerkonzentration und der Beweglichkeiten in demselben Reduktionsmechanismus liegen, sind die elektrischen Eigenschaften des Materials mit den expansiven Effekten verknüpft. Daher handelt es sich eigentlich sogar um einen elektro-chemo-mechanischen Effekt, wie er in [114] benannt wird.

Es ist bekannt, dass Praseodym-dotiertes Ceroxid eine starke chemisch induzierte Ausdehnung des Kristallgitters aufweist, die größer als bei undotiertem Ceroxid ist [115]. Die Temperaturabhängigkeit der chemischen Expansion wurde in [114] gemessen. Für Temperaturen oberhalb 500 °C weicht der thermische Expansionskoeffizient von PCO stark von dem des reinen Ceroxids ab. Dies wird der vermehrten Sauerstoff-Leerstellenbildung durch die Pr-Dotierung



**Abbildung 2.22: PCO, Isotherme Expansion** – Abhängigkeit der chemo-mechanischen Expansion von  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-x}$  vom Sauerstoff-Partialdruck bei konstanter Temperatur von  $700\text{ °C}$ . Entnommen aus [115], mit Genehmigung von ELSEVIER.

zugeschrieben. Analog zum thermischen Expansionskoeffizienten kann ein chemischer Expansionskoeffizient  $\alpha_C$  definiert werden.

$$\varepsilon_C = \alpha_C \Delta\delta. \quad (2.36)$$

Demnach ist die chemische Expansion  $\varepsilon_C$  direkt abhängig von der Sauerstoff-Nichtstöchiometrie  $\delta$ , wie es auch experimentell bestimmt wurde [115]. Für 10-%iges PCO wurde von den Autoren ein  $\alpha_C$  von etwa 0,09 ermittelt. Mit isothermen Messungen an polykristallinen *bulk*-Proben wurde in der genannten Arbeit die Abhängigkeit der Expansion vom umgebenden Sauerstoff-Partialdruck bei  $700\text{ °C}$  bestimmt. Es ergab sich eine Dehnung des PCO um bis zu 0,35 % bei  $p_{O_2}$ -Verminderung von 0,2 auf etwa  $10^{-9}$  bar. Ab diesem Partialdruck erreicht die Dehnung ein Plateau (Abb. 2.22). Für höhere Temperaturen ändert sich der Endwert nicht, jedoch wird das Plateau bereits bei höheren  $p_{O_2}$  erreicht. Das Plateau ist ebenfalls in der Leitfähigkeit und der Sauerstoff-Nichtstöchiometrie des PCO zu finden und wird dem Zustand zugeschrieben, bei dem alle Praseodym-Ionen als dreiwertiges  $\text{Pr}^{3+}$  vorliegen.

Durch die Änderung der Stöchiometrie verändern sich auch die elastischen Eigenschaften. Aufgrund der vermehrten Anzahl von Punktdefekten bei abnehmendem  $p_{\text{O}_2}$  tritt eine Verringerung des Elastizitätsmoduls auf [114]. Für das Elastizitätsmodul gilt

$$E = \frac{1}{r_{\text{gg}}} \left. \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right|_{r=r_{\text{gg}}}, \quad (2.37)$$

mit  $U$  dem interatomaren Potential und  $r_{\text{gg}}$  dem Gleichgewichtsabstand der Ionen. Die Expansion bei der Reduktion vergrößert der Abstand zwischen den Atomen, wodurch sich das Elastizitätsmodul verringert.

Abgesehen von der homogenen Expansion der Schicht kommt es ebenfalls zu einer chemisch induzierten Verspannung im Material, wenn eine Reduktion nur lokal stattfindet [119].

### 2.5.1 Verbiegung eines Substrates durch eine aufgebraachte dünne Schicht

Wird das PCO als dünne Schicht auf einem Substrat aufgebracht, so bewirkt die Veränderung der mechanischen Eigenschaften der Schicht eine Verbiegung des Substrats, die deutlich größer ist als die eigentliche Dickenänderung der Schicht. Nach [120] bewirkt eine Spannung innerhalb einer aufgebraachten Schicht eine Verbiegung des Substrates. Dies ist auch beim Abscheiden dünner Schichten auf Wafern der Fall. Die Größe der Verbiegung des Substrates wird als Maß für die Schichtspannung, auch als Eigenspannung bekannt, herangezogen. Für einfache Geometrien, wie einen Streifen eines Substrates mit einer dünnen Schicht darauf, die eine Verbiegung des Substrates verursacht, ergibt sich eine Gleichung zur Berechnung der Schichtspannung aus dem Biegeradius

$$\sigma = \frac{E}{(1 - \mu)} \frac{D^2}{6Rd}. \quad (2.38)$$

Hier sind  $E$  der Elastizitätsmodul des Substrats,  $\mu$  die Poisson-Zahl des Substrats,  $R$  der Biegeradius,  $D$  die Substratdicke und  $d$  die Schichtdicke. Als einfaches Beispiel und um die Größenordnungen solcher Verbiegungen zu verdeutlichen, können beschichtete Silizium-Wafer herangezogen werden. Bei 200  $\mu\text{m}$  dicken Silizium-Wafern der Größe  $12,5 \times 12,5 \text{ cm}^2$ , die auf einer Seite mit einer Aluminiumschicht im Siebdruckverfahren versehen wurden, wurde eine Erhöhung in der Mitte des Wafers größer als 5 mm gefunden, was einem Biegeradius von 390 mm entspricht [121].

Nach demselben Prinzip werden Substrate verbogen, wenn sich die elastischen Parameter der sich darauf befindenden Schicht ändern. Wie bereits beschrieben ist dies bei PCO unter reduzierenden Atmosphären der Fall. Für nanokristalline Ceroxid-Schichten auf Silizium-Substraten wurden  $p_{\text{O}_2}$ -abhängige Änderungen der spezifischen Schichtspannung von etwa  $115 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}$  bestimmt. Diese Reaktion ist vollständig reversibel. Weiterhin ist die Änderung der Schichtspannung von der Schichtdicke und der Temperatur abhängig [122].



# Kapitel 3

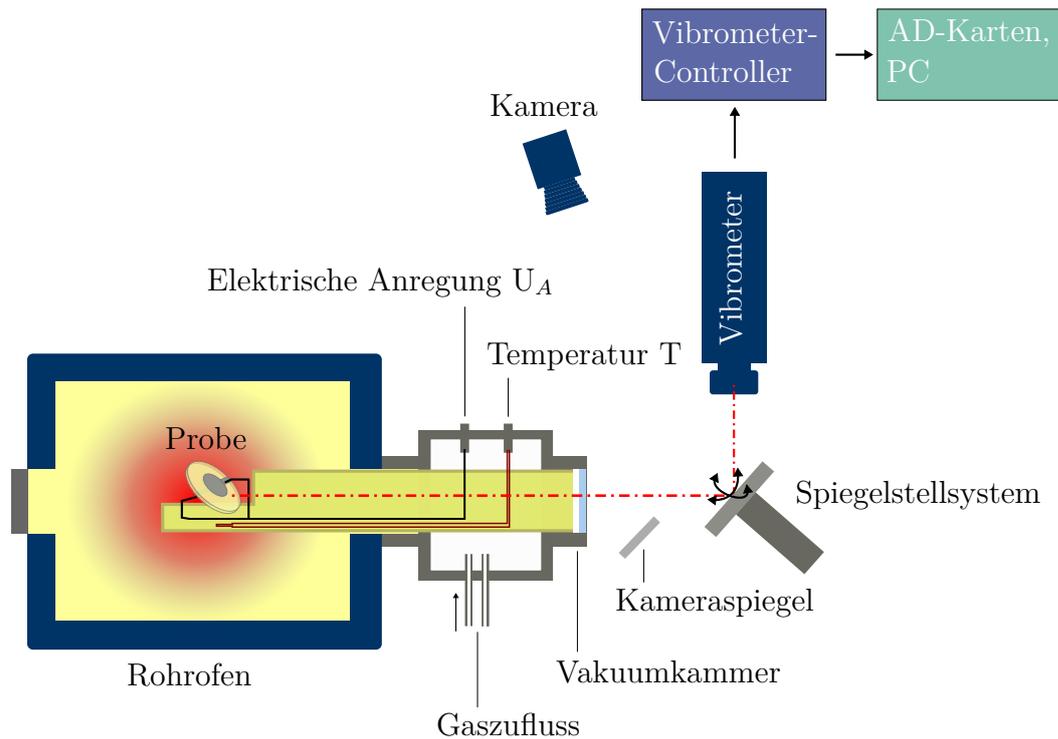
## Realisierung eines Laser-Doppler-Vibrometer- Messsystems

Die Grundlage des entwickelten Messsystems bildet ein Laser-Doppler-Vibrometer (LDV) bestehend aus dem Laser-Messkopf und einem dazugehörigen Controller. Die vom Messkopf erfassten Auslenkungen des Messobjektes werden im Controller decodiert und als analoges Spannungssignal ausgegeben. Anschließend wird dieses Signal zur weiteren Verarbeitung mit einer AD-Wandlerkarte<sup>1</sup> in einem separaten PC digitalisiert. Um die Spannungssignale zu erfassen und auszuwerten, wurde nicht auf kommerzielle Software zurückgegriffen, sondern als Teil der hier vorliegenden Arbeit eine eigene Lösung programmiert. Über diese Software werden neben der Datenerfassung auch die Messroutine ausgeführt und die Messparameter für den Controller des Vibrometers bestimmt.

Um orts aufgelöste Informationen über die mechanischen Auslenkungen der Proben zu erhalten, muss die Probenoberfläche mit dem Laserstrahl abgetastet werden. Dafür wurde ein automatisiertes Spiegelstellsystem entwickelt, das den Laserstrahl des Vibrometers mit gewünschter Schrittweite umlenkt. Die Bewegung des Spiegels wird dabei von einer Piezo-Aktor-Plattform ausgeführt, deren Steuerung über eine weitere AD-Karte (Positionierkarte) erfolgt. Die jeweilige Position des Laserpunktes auf der Probenoberfläche wird mit Hilfe einer Mikroskopkamera mit Tele- und Zoom-Objektiv als Bilddatei dokumen-

---

<sup>1</sup>Im Folgenden wird diese Wandlerkarte als *Messkarte* bezeichnet, um sie von der anderen verwendeten Karte zur Spiegel-Positionierung (*Positionierkarte*) zu unterscheiden.



**Abbildung 3.1: Vibrometer-Messsystem** – Schematische Darstellung des Gesamtsystems.

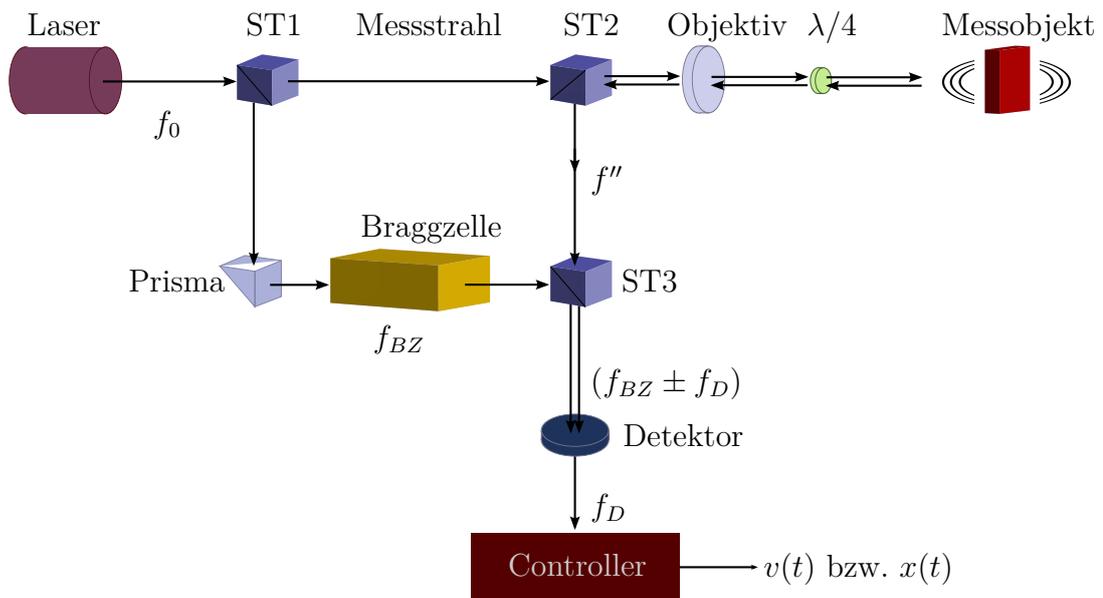
tiert. Alle Programmkomponenten für die Messung, das Spiegelstellsystem und den Vibrometer-Controller sind zu einem gemeinsamen Programm verknüpft, so dass automatisierte Messungen möglich sind. Eine schematische Darstellung des Systems und der einzelnen Komponenten ist in Abb. 3.1 gegeben.

In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Komponenten des Messsystems und ihre Funktionsweisen im Detail erklärt.

## 3.1 Das Messsystem

### 3.1.1 Das Vibrometer, Messkopf und Decoder

Das in dieser Arbeit verwendete Laser-Doppler-Vibrometer besteht aus einem Vibrometer-Einpunkt-Messkopf OFV-505 und dem Controller OFV-5000 der Firma *Polytec GmbH*. Bei dem Laser handelt es sich um einen He-Ne-Laser



**Abbildung 3.2: Interferometer** – Optischer Aufbau des Interferometers im Messkopf des Vibrometers [42].

mit einer Laser-Wellenlänge von  $\lambda = 633 \text{ nm}$  [42]. Der Messkopf selbst besteht aus einem modifizierten Mach-Zehnder-Interferometer. Der Strahlengang im optischen Messkopf ist schematisch in Abb. 3.2 dargestellt und soll hier kurz erläutert werden. Der He-Ne-Laser liefert einen linear polarisierten Strahl, der am polarisierenden Strahlteiler ST1 in den Mess- und den Referenzstrahl aufgespalten wird. Der Messstrahl wird durch das Objektiv auf das Messobjekt fokussiert, durchläuft ein  $\lambda/4$ -Plättchen und wird am Messobjekt zurückgestreut. Auf die Trägerfrequenz des Messstrahls ist dann, wie in Kap. 2.2.1 erläutert, die Doppler-Frequenz  $f''$  aufmoduliert (gemäß Gl. (2.5)). Im zweiten Arm wird durch die Bragg-Zelle dem Referenzsignal ein zusätzlicher Frequenz-Offset von  $f_{BZ} = 40 \text{ MHz}$  addiert. Aus der Überlagerung von Referenz- und Messstrahl am Detektor resultiert das Interferenzsignal, mit der um die Doppler-Frequenz verschobenen Frequenz  $f_{\text{Mod}} = (f_{BZ} \pm f_D)$  (Gl. (2.6)). Durch die Bragg-Zelle ist die resultierende Frequenz aus der Überlagerung immer größer null und die Richtung der Auslenkung kann bestimmt werden (heterodynes Prinzip). Dies führt ebenfalls zu einer Verbesserung der Messgenauigkeit bei kleinen Geschwindigkeiten, gleichbedeutend mit niedrigen Doppler-Frequenzen [123], wie auch anhand von Gl. (2.2) und der Erläuterung in Kap. 2.2.1 ersichtlich wird.

Aus den Überlegungen in Kap. 2.2.1 ergeben sich zwei Methoden, um von dem frequenz- und phasenmodulierten Signal auf die Bewegung des Objektes zu

schließen. Durch das Zählen von Hell-/Dunkeldurchgängen wird aus der Phase des Doppler-Signals direkt auf die Wegänderung geschlossen ( $\Phi \propto$  Wegänderung). Über die Bestimmung der Frequenz der Modulation kann die Geschwindigkeit des Objektes ermittelt werden ( $f_{\text{Mod}} \propto v_{\text{M}}$ ). Diese Demodulation des Signals wird durch verschiedene Decoder realisiert. Es stehen dafür sowohl Geschwindigkeitsdecoder für die Bestimmung der Geschwindigkeit aus der Frequenzmodulation, als auch Wegdecoder zur Rekonstruktion der Wegamplitude aus der Phasenmodulation zur Verfügung. Die Wahl des geeigneten Decoders richtet sich nach der Art der Anwendung und dem Frequenzbereich der zu messenden Schwingung, da die Decoder jeweils für verschiedene Messanwendungen und Frequenzbereiche optimiert sind. Für transiente Bewegungen, Impulsanregungen sowie für harmonische Schwingungen mit niedrigen Frequenzen haben Wegdecoder bessere Auflösungen. Für hochfrequente Schwingungen sind Geschwindigkeitsdecoder empfehlenswert [124]. Um die geforderte Variabilität hinsichtlich des Anwendungsbereichs des Vibrometers zu erfüllen, muss das Gesamtsystem mit mehreren Decodern einen möglichst breiten Frequenzbereich (0 Hz und 10 MHz) abdecken. Dazu werden hier zwei Geschwindigkeitsdecoder und ein Wegdecoder eingesetzt. Die technischen Daten für die Decoder finden sich im Anhang E in Tab. E.1.

Für die Umrechnung der mit dem Geschwindigkeitsdecoder ermittelten Geschwindigkeit  $v_{\text{M}}$  in die effektive Auslenkung  $x$  des Messobjektes wird folgender Zusammenhang unter Annahme harmonischer Schwingungen genutzt

$$\begin{aligned} x(t) &= x_0 \sin(\omega t) \\ \dot{x} &= v = x_0 \omega \cos(\omega t) = v_0 \cos(\omega t) \\ \Rightarrow x_0 &= v_0 / (2\pi f). \end{aligned} \tag{3.1}$$

Die absolute rauschbegrenzte Auflösung wird vom Hersteller mit  $0,2 \mu\text{m}/(\text{s}\sqrt{\text{Hz}})$  angegeben und lässt sich in die entsprechende Amplitude umrechnen. Bei einer sinusförmigen Schwingung mit einer Frequenz von 100 kHz ergeben sich  $3 \cdot 10^{-13}$  m bzw. 0,3 pm.

Der implementierte Wegdecoder (DD-900) ermöglicht Messungen von Frequenzen bis 2,5 MHz mit einer rauschbegrenzten Auflösung kleiner als  $0,5 \text{ pm}/\sqrt{\text{Hz}}$ . Das Spannungssignal des Wegdecoders repräsentiert direkt das Wegsignal, so dass keine Umrechnung wie beim Geschwindigkeitsdecoder notwendig ist.

Über die Wahl des geeigneten Decoders hinaus können mit dem Controller des Vibrometers weitere Einstellungen vorgenommen werden. Dazu gehören die automatische Einstellung des Laserfokus, welche insbesondere bei Rastermessungen an schräggestellten Proben wichtig ist. Implementierte Tracking-

und Bandpassfilterfunktionen können zur Verbesserung des Messergebnisses führen.

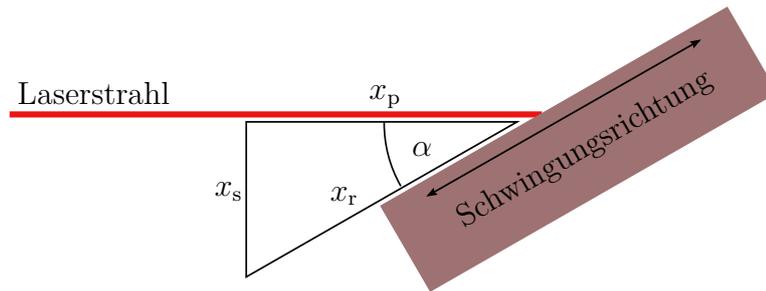
In nicht vollständig schwingungsentkoppelter Umgebung ist es kaum zu vermeiden, dass den zu messenden Schwingungen Störungen durch die Umgebung überlagert sind. Dies können z. B. Gebäudeschwingungen, elektrische oder mechanische Einflüsse durch andere elektrische Geräte in der Nähe der Messanordnung (Pumpen, Gerätelüfter, etc.) sein; oft haben diese Störungen niedrige Frequenzen und große Wegamplituden. Damit der Messbereich nicht durch diese Störungen übersteuert wird, müssen die Messbereiche der Decoder für jede Messung angepasst werden. Dies tritt vor allem bei Messungen bei hohen Temperaturen oder sehr kleinen Frequenzen auf. Die theoretischen Rauschgrenzen sind unter diesen Bedingungen in der Praxis nicht erreichbar.

### Arbeitsabstand

Obwohl der Arbeitsabstand des Vibrometers einen sehr breiten Bereich umfasst, ist aufgrund der Funktionsweise des Lasers eine Anpassung des Abstands notwendig. Der Laser besitzt zwei longitudinale Moden, die entlang des Laserstrahls interferieren, woraus eine Schwebung mit 735 MHz resultiert [42, 123]. Bei einer Rückstreuung an einem festen Objekt wird der rückgestreute Strahl mit dem Referenzstrahl überlagert, die Schwebung bleibt erhalten. Bei einem bewegten Objekt jedoch verändert sich die Amplitude der gesamten Schwebung (Hell-/Dunkel-Übergang). Der maximale und der minimale Wert dieser Amplitudenveränderung sind abhängig vom Abstand des Objektes zum Laser. Um also möglichst große Modulationen zu erhalten, muss ein Arbeitsabstand gewählt werden, der einem Visibilitätsmaximum entspricht. Der bevorzugte Arbeitsabstand des Lasers liegt in diskreten Abständen, die berechnet werden können mit  $(234 + n \cdot 204)$  mm,  $n = 1, 2, 3, \dots, N$ . Die obere Grenze für  $N$  ergibt sich durch den maximalen Arbeitsabstand  $l_{\max}$  mit

$$N = \frac{l_{\max} \cdot 234}{204}.$$

Der maximale Arbeitsabstand wird durch den verwendeten Messkopf und die Rückstreuungseigenschaften des Messobjektes bestimmt.



**Abbildung 3.3: Schräger Einfall** – Schematische Darstellung einer Messung eines Scherschwingers mit schrägem Einfallswinkel des Laserstrahls.

### Schräger Einfall

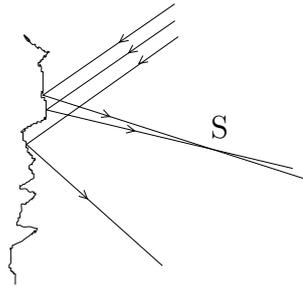
Bei nicht senkrechtem Einfall des Laserstrahls auf das Messobjekt wird nur die Komponente des Geschwindigkeitsvektors in Richtung des Laserstrahls gemessen.

$$\Delta f_D = \frac{2v_M}{\lambda} \cdot \cos \alpha \quad (3.2)$$

Es resultieren verfahrensbedingte Fehler aus dieser Messanordnung, die der Hersteller zu 0,06 % bei  $\alpha = 2^\circ$  und 1 % bei  $\alpha = 8^\circ$  angibt [123]. Für die Messung von Scherschwingungen, bei denen die Schwingungsrichtung senkrecht zur Oberflächennormalen ist (*In-plane*-Schwingung), ist ein schräger Einbau der Proben unumgänglich (Abb. 3.3). Wie sich aus Gl. (3.2) ergibt, ist die gemessene Amplitude zu klein und muss gemäß Gl. (3.3) korrigiert werden.

$$x_r = \frac{x_p}{\cos \alpha} \quad (3.3)$$

Bei Linien- oder Rastermessungen müssen weitere geometrische Effekte berücksichtigt werden. Der Laserspot wird durch äquidistante Winkelschritte des Spiegels bewegt, was aber nur bei einer gekrümmten Probenoberfläche zu ebenfalls äquidistanten Positionsabständen führen würde. Die Abweichung zwischen der ebenen Probe und einem Kreisbogen kann für den Abstand zwischen dem Spiegel und der Probe von etwa 1 m und Probendurchmessern von 10 bis 20 mm vernachlässigt werden. Durch die Schrägstellung der Probe werden die Abstände zwischen zwei Laserpositionen im Vergleich zu einer senkrechten Probenausrichtung um den Faktor  $1/\sin \alpha$  vergrößert. Zur Vereinfachung werden bei der Auswertung der Messungen die einzelnen Messpositionen auf die tatsächliche Probengröße bzw. die gesamte Messstrecke bezogen.



**Abbildung 3.4: Speckel-Interferenzen** – Entstehung von Speckelmustern bei diffuser Reflexion an rauen Oberflächen [37].

## Oberflächeneffekte

### Laserintensität

Die Qualität der Messergebnisse ist abhängig von der Signalstärke, da diese Einfluss auf die elektronische Signalverarbeitung im Decoder hat. Aus diesem Grund ist eine möglichst hohe Intensität des zum Vibrometer zurückgestreuten Lichtes erwünscht<sup>2</sup>. Die Intensität wird innerhalb des Controllers ermittelt und in einer Skalierung von 0 bis 100 % ausgegeben. Vereinfachend gesagt ist der Rauschpegel bei geringer Laserintensität im Signal höher als bei 100 % Intensität. Eine hohe Laserintensität wird entweder mittels einer vollständig gerichteten Reflexion, durch eine exakt senkrecht zum Laserstrahl ausgerichtete spiegelnde Probenoberfläche, oder durch eine diffuse Reflexion erreicht. Letztere liegt vor, wenn die Oberfläche des zu messenden Objektes rau ist im Vergleich zur Laserwellenlänge. Abgesehen von der Oberflächenrauigkeit ist die diffuse Reflexion auch abhängig von der Materialfarbe und der Temperatur [123]. Im allgemeinen Fall ist eine ideal rückstreuende Oberfläche z. B. eine reflektierende Folie (Retro-Folie) oder als Schicht aufgebrauchte Mikroglasperlen (1 – 850  $\mu\text{m}$ ). Für Hochtemperaturmessungen und auch bei den typischen Abmessungen der Proben sind solche Materialien jedoch nicht einsetzbar. Als Alternative werden hier verschiedene Schichtsysteme und Materialien getestet und in Kap. 4.1 vorgestellt.

### Speckel-Effekte

In Abb. 3.4 ist eine raue Oberfläche skizziert, an der ein kohärenter Laserstrahl reflektiert wird. Durch die Unebenheiten der Fläche weisen die Strahlen am Schnittpunkt *S* einen Wegunterschied auf und werden somit entweder

<sup>2</sup>Da die Intensität des ausgesendeten Laserlichtes immer gleich bleibt, wird die Formulierung ‚Laserintensität‘ im Folgenden immer für das zurückgestreute Licht verwendet.

konstruktiv oder destruktiv interferieren. Auf der angestrahlten Fläche können unregelmäßige helle und dunkle Flecken beobachtet werden, die als Laser-Granulation oder Speckelflecken bezeichnet werden.<sup>3</sup> Da die Speckelmuster viele Informationen über die streuende Oberfläche enthalten, kann dieser Effekt zur Oberflächenanalyse genutzt werden [125]. Für die Vibrometrie jedoch ist es ein unerwünschter Effekt, der Fehler hervorruft. Bei einem bewegten Messobjekt werden im Detektor abwechselnd helle und dunkle Speckelflecken detektiert. Dies führt zu kurzen Signalaussetzern (*Drop Out*) und einer Erhöhung des Rauschpegels. *Tracking*-Filter können diese Effekte zum Teil minimieren, indem die Häufigkeit der Aussetzer vermindert wird. Über einen synchronisierten Oszillator wird dabei das Signal regeneriert, wenn es für einen kurzen Moment ausfällt. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines *Drop Outs* ist abhängig von der Auswahl der Optik, der Größe des Laserspots und der Wahl des Decoder-Messbereichs. Bei dem hier verwendeten Laserkopf OFV-505 mit *Long Range*-Linse ist die *Drop Out*-Wahrscheinlichkeit geringer als bei anderen Optiken. Die Größe des Laserspots ist abhängig vom Abstand zum Messobjekt, wobei bei gut fokussiertem Strahl dieser Einfluss gering ist. Der Messbereich sollte möglichst klein gewählt werden [123,126]. Generell lässt sich das Auftreten von Speckelmustern durch eine möglichst glatte Oberfläche minimieren.

Bei Scherschwingern sollte der nachteilige Effekt der Speckels noch stärker sein, da hier eine laterale Bewegung der Probe (senkrecht zum Laserstrahl) mit hoher Wahrscheinlichkeit dazu führt, dass sich ein dunkler Speckelfleck durch den Laserpunkt bewegt und ein *Drop Out* verursacht. Darüberhinaus sind hier sehr glatte Oberflächen nicht nutzbar, da der Laserstrahl durch den schrägen Einbau der Probe zu stark abgelenkt würde.

#### 3.1.2 Signalerfassung mittels AD-Wandlerkarte

Zur Erfassung und Weiterverarbeitung des Spannungssignals aus dem Decoder wird eine *National Instruments* AD-Wandler-Karte (NI 5122) verwendet. Mit dieser ist eine Abtastung des Eingangssignals mit einer Abtastrate von  $F_{\min} = 1,5 \text{ kS/s}$  bis  $F_{\max} = 100 \text{ MS/s}$  möglich. Bedingt durch die Spezifikationen der AD-Wandlerkarte ergeben sich mit  $T = N/F$  die minimal und maximal möglichen Messzeiten  $T$ , je nach Wahl der Anzahl der Messpunkte  $N$ . Als Beispiel sei hier die Messzeitbandbreite für 1024 Messpunkte berechnet.

---

<sup>3</sup>Aus dem englischen Begriff *Speckle Pattern* wurde der Begriff Speckelmuster in den Sprachgebrauch übernommen.

Mit  $N = 1024$  folgt:

$$\begin{aligned}\Rightarrow T_{\min} &= N/F_{\max} = 10,24 \mu\text{s} \\ \Rightarrow T_{\max} &= N/F_{\min} = 0,671 \text{ s.}\end{aligned}$$

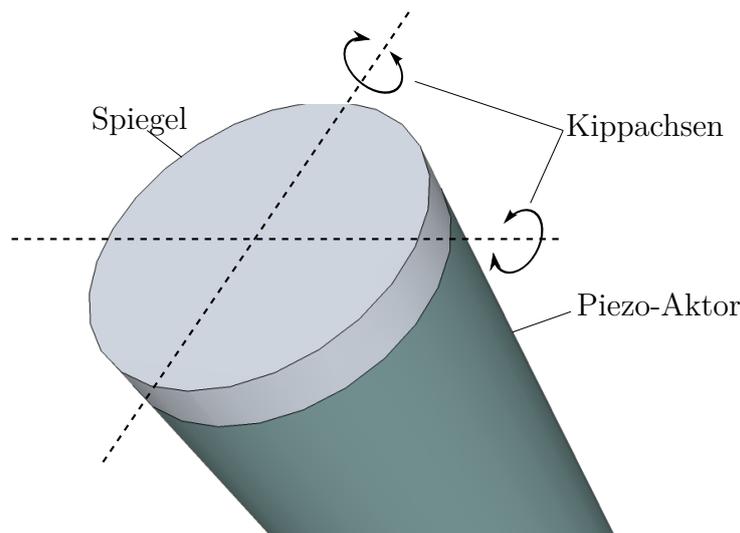
Bei Messungen von niedrigen Frequenzen von nur einigen Hertz ist eine möglichst lange Messdauer von Vorteil, um über eine große Anzahl von Perioden zu messen. Dementsprechend wird hier eine hohe Anzahl von Messpunkten und eine niedrige Sample-Rate gewählt. Allerdings wird dadurch das Datenvolumen stark erhöht. Als eine gute Einstellung für Messungen für Frequenzen bis 20 Hz haben sich die Parameter  $N = 2^{17} = 131\,072$ ,  $F = 1,5 \text{ kS/s}$  und  $T = 86 \text{ s}$  bewährt. Bei hohen Frequenzen im Megahertzbereich ist eine kurze Messzeit im Millisekundenbereich ausreichend. Dafür ist aber eine hohe Abtastfrequenz notwendig. Für Messungen bei etwa 5 MHz sollte die Abtastrate mindestens 12,5 MHz betragen.

### 3.1.3 Spiegelstellsystem

Eine präzise Positionierung des Laserspots auf der Probe ist notwendig und wird durch ein piezobasiertes Stellsystem mit optischem Spiegel ermöglicht. Insbesondere dient dieses System dem Abtasten der Probenoberflächen. Ein Komplettsystem bestehend aus einem Controller (PI E-616.SS0G) und einer Kippplattform (PI S330.8SD) von der Firma *Physik Instrumente* wird hierfür verwendet [127]. Die Kippplattform wird in einer Edelstahlkugel ( $\varnothing = 80 \text{ mm}$ ) montiert. Diese dient der Vorjustierung des Laserstrahls auf die Probe. Durch das Kugeldesign ist gewährleistet, dass sich der Reflexionspunkt des Laserstrahls immer exakt auf dem Drehpunkt des Spiegels befindet und somit eine unerwünschte uniaxiale Verschiebung praktisch ausgeschlossen wird.

Die Schrittbewegung des Spiegels wird im Sub-Millisekundenbereich über vier Piezoaktoren gewährleistet. Zwei orthogonale Rotationsachsen bewirken eine Verkippung um denselben Pivot-Punkt, so dass eine einfache Bestimmung der resultierenden Verkippung möglich ist (siehe Abb. 3.5). Der Controller erlaubt einen Betrieb im *Open-Loop*- und *Closed-Loop*-Modus. Da für die Messungen ein möglichst präzises Anfahren der Rasterpositionen notwendig ist, wird hier der *Closed-Loop*-Modus verwendet. Mit vier hochauflösenden Dehnungsmessstreifen wird die jeweilige Auslenkung der Piezo-Aktoren gemessen.

Die maximale Verkippung der Plattform beträgt insgesamt  $1,15^\circ$ , bei einer Winkelauflösung von  $11,46 \mu^\circ$  und einer Wiederholbarkeit von  $\alpha_S = 57,3 \mu^\circ$ .

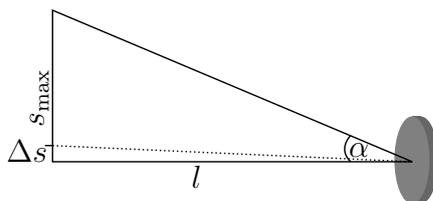


**Abbildung 3.5: Spiegelverkipfung** – Skizze der Piezo-Aktor-Plattform für das Spiegelstellsystem.

Die Entfernung der Probe vom Spiegel beträgt  $l_s = 1000$  mm und mit  $\tan(\alpha) = \Delta s/l$  ergibt sich eine maximale Messstrecke auf der Probe von 10 mm in eine Richtung, ausgehend von der Mitte. Somit können insgesamt 20 mm abgerastert werden. Mit der Wiederholbarkeit der Verkipfung der Plattform ist die kleinste Schrittweite auf der Probenoberfläche  $\Delta s = 1 \mu\text{m}$  (Abb. 3.6). Die minimale Laserspotgröße bei der gegebenen Systemkonfiguration beträgt etwa  $60 \mu\text{m}$ . Somit ist die minimale Schrittweite deutlich geringer und ausreichend für die gewünschte Anwendung. Die Ausgabe der Steuerspannung für die Piezo-Aktoren wird über die Analog-Ausgänge der Positionierkarte (*National Instruments*, NI PCIe 6321) realisiert. Über die analogen Eingänge der Karte werden die Signale der Dehnungsmessstreifen und die Laserintensität aufgenommen.

#### 3.1.4 Weiteres Zubehör

Für *In-situ*-Messungen bei hohen Temperaturen und in verschiedenen Gasatmosphären wurde ein Rohrofen (Gero HTSS 75-180/16 mit Eurotherm Regelgerät) genutzt. Der Ofen wurde derart umgebaut, dass der Innenraum gasdicht von der Umgebung getrennt ist. An einem Ende des Ofens ist eine Vakuumkammer angeflanscht. Diese dient dem Anschluss der elektrischen Zuleitungen, zur Befestigung des Probenhalters und der Gaszuführung. Durch eine Kühlung am Ofenflansch ist eine hinreichend geringe Temperatur in der Kammer gewährleistet. In der dem Vibrometer zugewandten Seite wurde ein Fenster ein-



**Abbildung 3.6: Spiegelauslenkung** – Skizze zur geometrischen Berechnung der Auslenkung und Schrittweiten des Spiegelstellsystems.

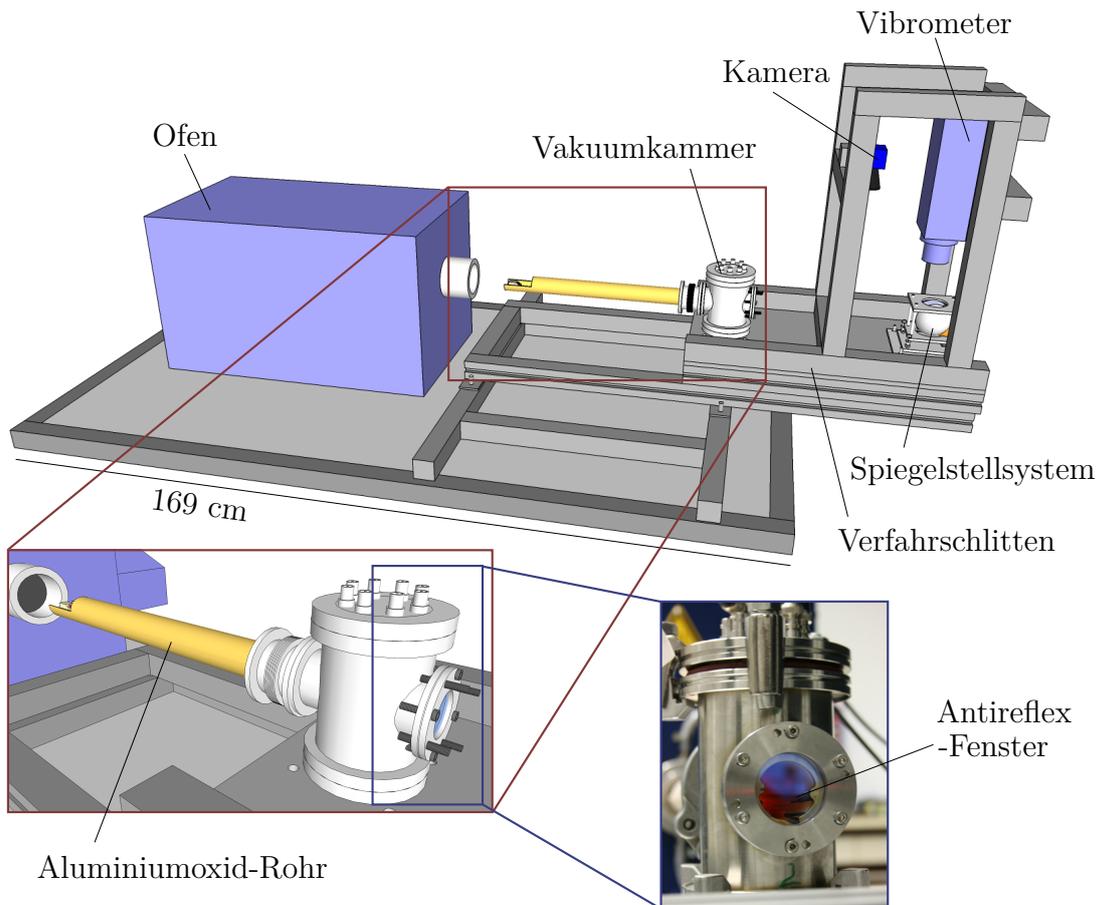
gebaut. Um möglichst wenig Laserlicht zu reflektieren, wurde dafür ein Glas gewählt, das mit einer Antireflexionsschicht im Bereich der verwendeten Laserwellenlänge versehen ist. (Edmunds Techspec N-BK7 Laser Line Window,  $\varnothing = 50 \text{ mm}$ ,  $632,8 \text{ nm}$  coated).

Die Kamera zur Aufnahme der jeweiligen Laserspotposition auf der Probe ist eine Imaging Source USB 2.0 Farbkamera mit  $1/2''$ -CCD-Chip und einer Auflösung von  $(1280 \times 960) \text{ px}^2$ . Aus geometrischen Gründen kann die Kamera nicht in einer Achse mit dem Laserstrahl, d. h. direkt auf die Probe gerichtet, sein. Daher wurde das Bild über einen weiteren Spiegel aufgenommen.

### 3.1.5 Mechanischer Aufbau

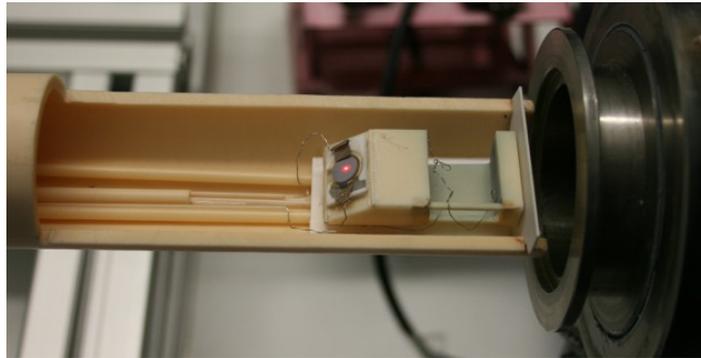
Die in den vorherigen Unterkapiteln genannten Komponenten wurden zu einem gemeinsamen System kombiniert. Um das System von auftretenden Störvibrationen zu entkoppeln, sind alle Komponenten gemeinsam auf eine Metallplatte in einen Rahmen aus Aluminium-Profilen montiert (Abb. 3.7). Durch diese Konstruktion wird angestrebt, dass auftretende und nicht zu unterdrückende Störvibrationen auf alle Komponenten denselben Einfluss ausüben. Der Rahmen ist über ein Schlittensystem mit der Tischkonstruktion verbunden, auf der auch der Rohrofen steht. Durch die steife Verbindung und die große Masse des Tisches sollen Schwingungen, die vom Boden des Labors auf das System übertragen werden (Gebäude, Personen, Türen schlagen), gedämpft werden.

Damit eventuell auftretende Störungen sich nicht nur auf das Vibrometer oder nur auf die Probe auswirken, wurde die Probe fest an das Vibrometer gekoppelt. Das Vibrometer und die Probe sind daher über die Vakuumkammer auf der Metall-Platte verbunden, so dass sie nicht gegeneinander schwingen können. In der Kammer ist ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr montiert, an dessen Ende sich die Probe auf einem Probenhalter befand. Der gesamte Aufbau lässt sich



**Abbildung 3.7: Mechanischer Aufbau** – Zeichnung des Gesamtsystems mit den optischen Komponenten, Vakuunkammer und Ofen. Die Ausschnittsvergrößerungen zeigen die Vakuunkammer mit dem Fenster, den elektrischen Anschlüssen und dem Rohr aus Aluminiumoxid-Keramik.

auf dem Schlittensystem horizontal verschieben, so dass das Keramikrohr für Hochtemperaturmessungen oder Messungen bei veränderter Gasatmosphäre in den Rohrofen geschoben werden kann. Die Anflanschung der Kammer an den Ofen wird mit einem Membranbalg realisiert, was eine Minimierung der Schwingungsübertragung der mechanischen Ofenvibrationen auf die Probe bewirkt.

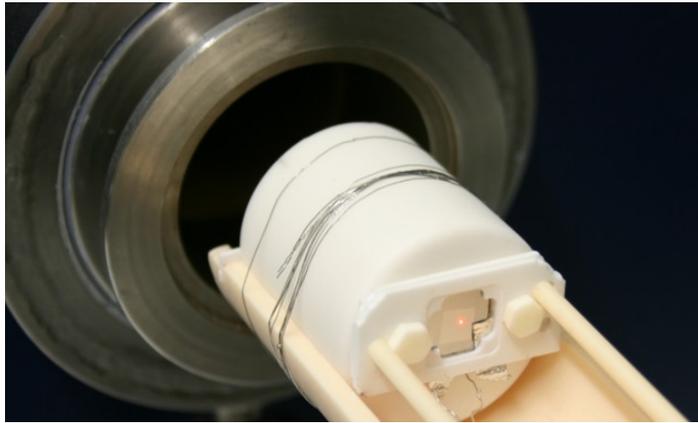


**Abbildung 3.8: Probenhalter** – Probenhalterbeispiel für Messungen von Scherschwingern.

### Probenhalter und Probenkontaktierung

Die Messungen bei Temperaturen bis zu 1000 °C machen hochtemperaturstabile Materialien zur Befestigung und Kontaktierung von Proben im Ofen erforderlich. Dafür eignen sich Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) als Befestigungsmaterial und Platin für elektrische Kontakte. Der Schmelzpunkt von Platin liegt bei etwa 1770 °C [128]. Die typische maximale Einsatztemperatur von keramischem Aluminiumoxid liegt je nach Hersteller und Reinheitsgehalt im Bereich 1500-1700 °C [129,130]. Die elektrischen Kontakte bestehen aus direkt auf die Probe aufgebrachten Elektroden, die mittels Siebdruck oder Laserablation abgeschieden werden. Beim Einbau der Probe in den Probenhalter werden Platindrähte mit kleinen metallischen Fähnchen an den Enden durch Klemmung auf die Elektroden gepresst, um so einen elektrischen Kontakt zu gewährleisten. Die Klemmung wird durch lange  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Stäbe realisiert, die im Inneren der Kammer im kalten Bereich befestigt sind. Die Stäbe sind gefedert, so dass sie auf die Probe Druck ausüben können. Die Drähte sind am anderen Ende mit Anschlüssen in der Vakuumkammer verbunden.

Die Proben werden am Ende des Keramikrohres eingesetzt. Dazu werden Probenhalter aus Aluminiumoxid genutzt, die je nach Probengröße und -anwendung individuell gefertigt werden. Um eine zu starke Dämpfung der Schwingung zu vermeiden, werden die Proben soweit möglich nur im Randbereich befestigt. Die Probenhalter bestehen daher aus zwei dünnen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Platten, zwischen denen die Proben und die Platin-Fähnchen geklemmt werden. Die Platten weisen verschieden große Aussparungen auf, so dass die Probenmitten unbelastet sind und der Laserspot auf einem großen Bereich der Oberfläche positioniert werden kann. In Abb. 3.8 ist eine Probenhalterung zu sehen, die für Scherschwinger genutzt wurde. Für eine bessere Sichtbarkeit der Probe ist



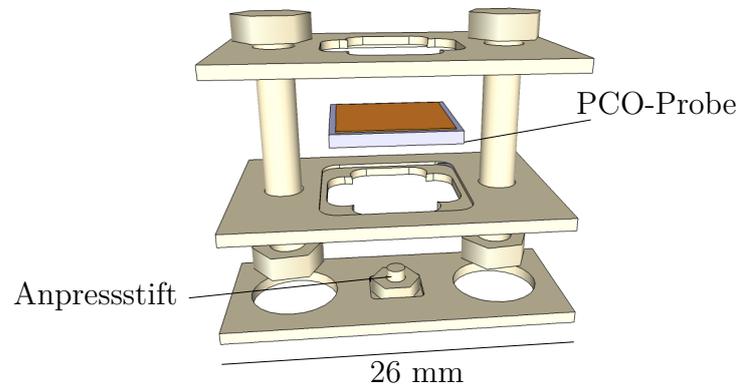
**Abbildung 3.9: Probenhalter** – Probenhalterbeispiel für Messungen von Dickenschwingern.

hier die obere  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Platte nicht gezeigt. Messungen von Schwingungen, die parallel zum Laserstrahl verlaufen, werden mit Probenhaltern durchgeführt, bei denen die Probe vertikal montiert ist (Abb. 3.9).

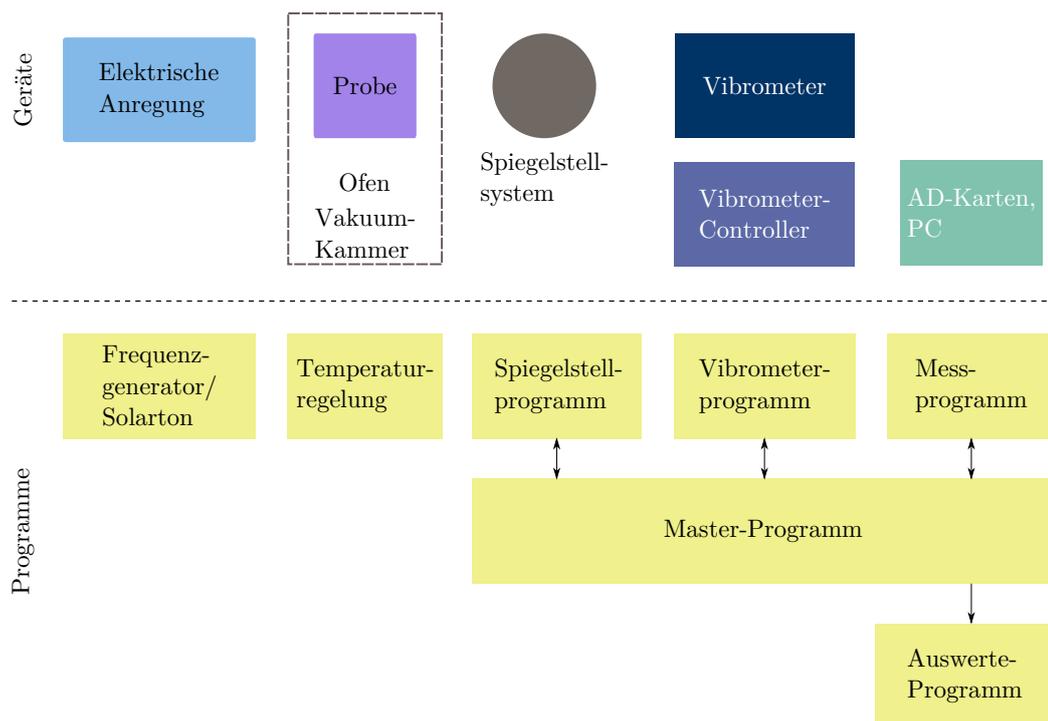
Optional kann eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schraube hinter der Probe montiert werden, so dass die Auflagefläche der Probe minimiert wird. Dadurch wird die Messung der in Kap. 4.2.4 beschriebenen PCO-Proben ermöglicht, ohne dass eine Verbiegung des Substrats die Messung beeinflusst. Eine präzisere Skizze dieser Plattenkonstruktion ist in Abb. 3.10 dargestellt. Es hat sich gezeigt, dass die Qualität der Messergebnisse in Bezug auf Rauschen und Störvibrationen deutlich verbessert wird, wenn die Probe mit der beschriebenen Halterung fest eingespannt wird.

## 3.2 Software

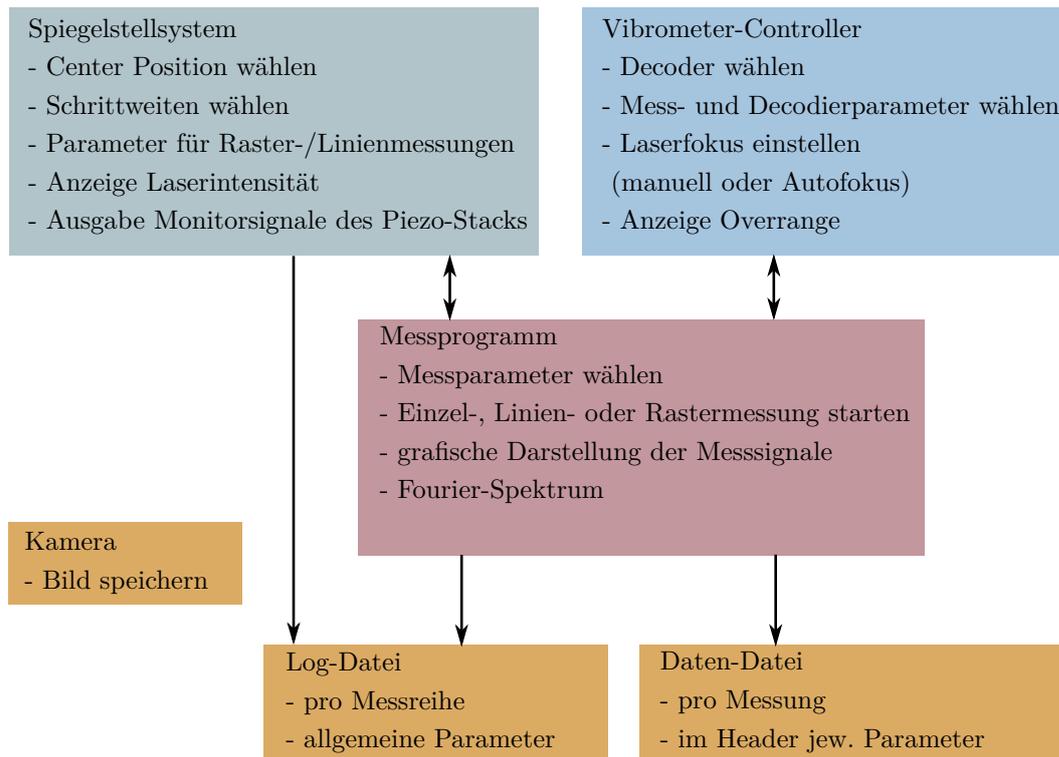
Für die vielseitige Nutzung des Messsystems ist eine individuelle Softwarelösung notwendig. Daher wurden modulare Programme für die einzelnen Systemkomponenten entwickelt. Die Programmkomponenten und deren Aufgaben sind in Abb. 3.11 und Abb. 3.12 skizziert. Als Programmiersprache wurde hier C# genutzt und der Quelltext im Visual Studio 2008 editiert. Die Hauptanforderung an die Geräteprogramme ist die Automatisierung der gesamten Messprozedur. Zur Einstellung der Parameter des Messkopfes und der Decoder wurde ein Vibrometerprogramm entwickelt. Die automatische Steuerung des Spiegelstellsystems ist derart realisiert, dass eine Abtastung der Probenoberfläche sowohl mit Linien- als auch mit Rasterprofilen möglich ist. Im Messpro-



**Abbildung 3.10: Probenhalter mit Anpresstift** – Probenhalter für PCO-Proben. Der Laserspot befindet sich bei der Messung über dem Anpresstift, so dass Substratverbiegungen die Messung der Schichtexpansion nicht beeinflussen.



**Abbildung 3.11: Vibrometer-Messsystem** – Schematische Darstellung des Gesamtsystems und der jeweiligen Programmmodule.



**Abbildung 3.12: Blockdiagramm des Programms** – Schematische Darstellung des Programmkonzeptes und der Modulaufgaben.

gramm werden die relevanten Parameter zur Messwertaufnahme und Datenspeicherung bestimmt. Der Gesamt Ablauf dieser automatisierten Schritte wird in einem gemeinsamen Masterprogramm gesteuert, in dem außerdem die Erstellung einer Protokolldatei mit allen verwendeten Mess- und Geräteparametern und die grafische Darstellung der Messspektren ausgeführt wird. Weiterhin wurden einige Überwachungsfunktionen integriert, wie z. B. die Anzeige der Intensität des zurückgestreuten Laserlichtes, die Anzeige der Overflow-LEDs des Vibrometer-Controllers und die Monitorsignale der Dehnungsmessstreifen des Spiegelstellsystems (s. Abb. 3.12). Eine Abbildung der Benutzeroberflächen ist im Anhang dargestellt.

### 3.2.1 Geräteprogramme

#### Vibrometerprogramm

Über eine RS232-Schnittstelle kann der Controller des Vibrometers angesprochen werden, so dass sämtliche über das Bedienteil wählbaren Funktionen auch per PC gesteuert werden können. Wichtig sind dabei vor allem Funktionen, die innerhalb einer laufenden Messung oder Messreihe angepasst werden müssen. Dies betrifft die Autofokus-Funktion, die bei einer Positionsveränderung des Lasers zur Optimierung der Laserintensität durchgeführt wird. Insbesondere bei Linien- oder Rastermessungen an Scherschwingern muss durch den nicht senkrechten Einbau der Probe der Fokus bei annähernd jeder Position neu bestimmt werden. Bei Temperaturänderungen an der Probe kommt es durch die thermische Ausdehnung der Haltermaterialien zu einer Verschiebung des Laserspots, die ebenfalls eine Neufokussierung notwendig macht.

Zusätzlich bietet der Controller die Möglichkeit, eine Übersteuerung des Signals abzufragen. Diese Information wird ebenfalls alle 200 ms über das Programm abgefragt und für die spätere Auswertung in der erzeugten Protokoll-datei gespeichert.

#### Spiegelstellsystemprogramm

Mit diesem Programm werden die Spannungen, die an die Kippplattform ausgegeben werden, und somit die Laserspot-Positionierung geregelt. Über das Videobild der Mikroskopkamera können beliebige Anfangs- und Endpunkte für die Linien- und Rastermessung bestimmt und im Programm eingestellt werden. Mit der Anzahl der zu fahrenden Schritte wird die räumliche Auflösung der Messpunkte festgelegt. Eine Vorabkontrolle des Rasterverlaufs ist über das Kamerabild möglich.

#### Messprogramm

Die Datenaufnahme und Digitalisierung des Spannungssignals vom Vibrometer wird über die Messkarte ausgeführt. Die Wahl der Messparameter stellt dabei die wichtigste Funktion dar, da nur bei korrekter Parameterwahl verwertbare Ergebnisse möglich sind. In Abhängigkeit von der zu messenden Frequenz und den zu erwartenden Amplituden des Messsignals und des Rauschpegels werden die gewünschten Einstellungen für die Anzahl der Messpunkte  $N$  und

der Messzeit  $T$  vorgenommen. Daraus ergibt sich automatisch eine Abtastfrequenz  $F$  und somit auch eine Frequenzauflösung  $\Delta f = F/N$ . Die gewählten Werte werden von dem Programm hinsichtlich der in Kap. 2.2.2 beschriebenen Anforderungen überprüft. Mit den beiden Eingangskanälen der Messkarte ist es möglich, zwei Signale gleichzeitig aufzunehmen. Die Phasenbeziehung zwischen beiden Signalen bleibt dabei erhalten. Dies ist beispielsweise von Vorteil, wenn sowohl das Anregungssignal als auch das Vibrometersignal zeitgleich aufgenommen und im Anschluss verglichen werden sollen. Messungen können, entsprechend dem Frequenzbereich, sowohl mit AC- als auch mit DC-Kopplung durchgeführt werden.

Wird eine Messung ausgelöst, so werden die an den Kanälen der Karte eingehenden analogen Signale (Signalspannungsamplitude in  $V$  über der Zeit  $t$ ) mit der gewählten Abtastfrequenz aufgenommen. Nach der Aufnahme der Daten werden diese mit einer FFT transformiert und das Ergebnis zusammen mit den Rohdaten gespeichert.

#### 3.2.2 Masterprogramm

In diesem Programm wird der Gesamttablauf der Messreihen koordiniert sowie die Ergebnisse in der Oberfläche des Programms grafisch dargestellt (vgl. Anhang E, Abb. E.1). Zusätzlich wird eine separate Protokolldatei zu jeder Messung erstellt, in der alle relevanten Messparameter verzeichnet sind. Dies dient zum einen der Dokumentation der Messung, ist aber auch für die spätere Auswertung notwendig. Es lassen sich nachträglich die Werte für die aktuell während der Messung vorhandene Laserintensität, die Fokusslänge des Lasers oder das Auftreten eines Signal-Overflows am Vibrometer-Controller überprüfen. Diese Werte können insbesondere bei Raster- oder allgemein Langzeitmessungen mit dem Ort oder der Zeit variieren und die Messergebnisse stark beeinflussen, so dass eine Überwachung erforderlich ist. Eine Datenaufnahme kann mit den gewählten Parametern beliebig oft manuell wiederholt werden oder automatisch eine bestimmte Anzahl von Malen durchgeführt werden.

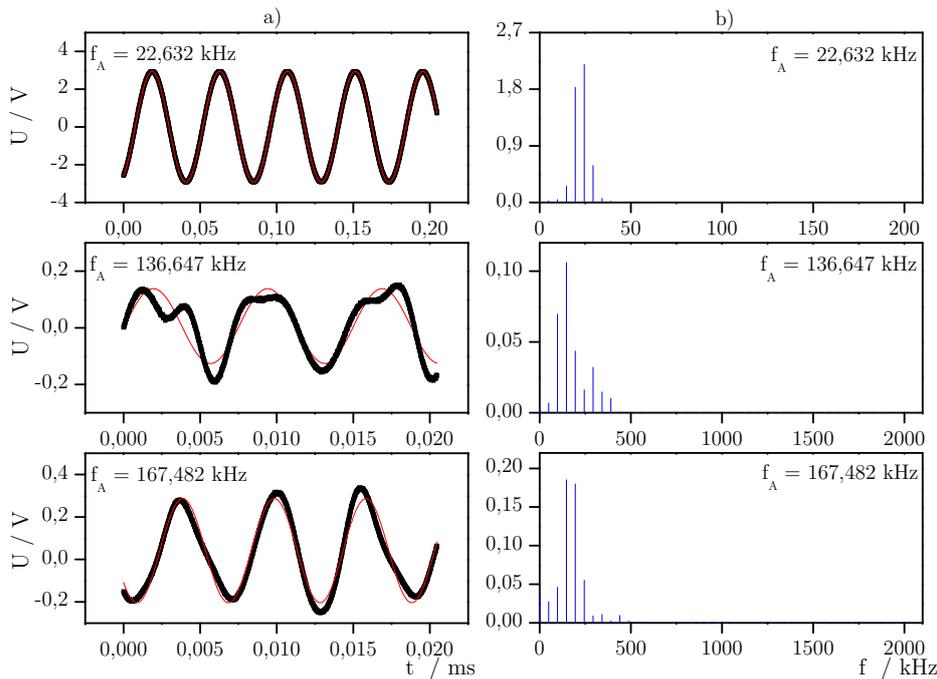
Soll eine orts aufgelöste Messung durchgeführt werden, werden die in Kap. 3.2.1 beschriebenen Einstellungen für das Raster vorgenommen und die gewünschte Anzahl von Messungen pro Position bestimmt. Nach dem Auslösen der Messung wird das Raster automatisch abgefahren und die Messung durchgeführt.

**Beispiel eines Messablaufs einer Raster-Messreihe:**

- Position (i,j) anfahren
- Autofokus durchführen
- Gewünschte Anzahl von Messungen an dieser Position durchführen
- für jede dieser Messungen:
  - FFT durchführen
  - Sinus- und FFT-Daten speichern
  - grafische Darstellung von Sinus und FFT in der Programmoberfläche
  - Parameterdaten in Log-Datei schreiben
- nächste Position anfahren (Neubeginn der Schleife)

### 3.3 Auswertung

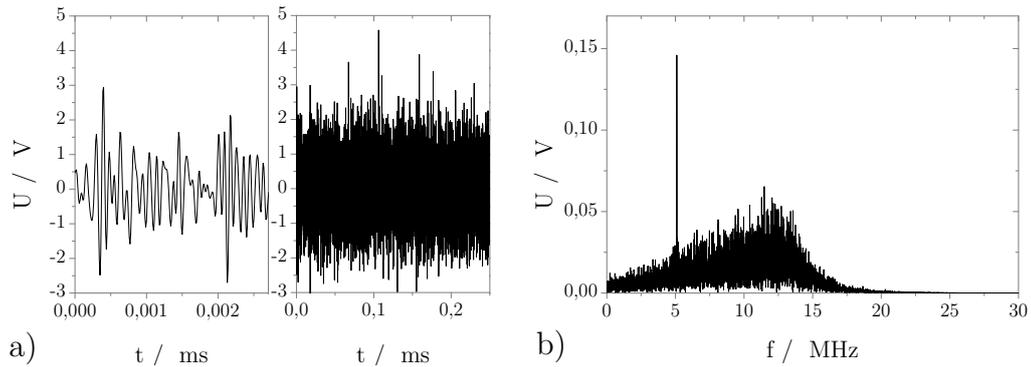
Die digitalisierten Daten werden im Anschluss an die Messung mit einer selbst entwickelten Software ausgewertet (Auswertungsprogramm). Als ein Beispiel ist in Abb. 3.13 die mit dem Vibrometer gemessene mechanische Schwingung einer kommerziell erhältlichen Langasit-Stimmgabel dargestellt. Bild a) zeigt das vom Controller herausgegebene Sinussignal und b) das daraus transformierte Spektrum im Frequenzraum. Für eine perfekte Stimmgabel ohne Verluste wäre der Sinus nicht verrauscht und die Fourier-Darstellung würde einen scharfen Peak bei einer bestimmten Frequenz ergeben. Im Fall der Grundmode der Stimmgabel bei ca. 22 kHz ist dies nahezu gegeben. Die Frequenzauflösung betrug hier 4,8 kHz. Die Verbreiterung des Fourier-Peaks, d. h. die Aufspaltung in mehrere Spikes, resultiert aus den Abweichungen der Stimmgabel- und Elektrodensymmetrien und der endlichen Messzeit. Das Fitten des Signals ergibt eine Amplitude von 2,93 V. Der Wert, der aus dem fouriertransformierten Signal über die im folgenden beschriebene Auswertung gewonnen wird, beträgt ebenfalls 2,93 V. Bei höheren Schwingungsmoden weicht das Verhalten deutlich von einem idealen Sinus ab. Diese höheren Frequenzen wurden mit einer Frequenzauflösung von 48,8 kHz aufgenommen. Durch die Abweichung von der Sinusschwingung ist ein Fitten der Signale mit einer Sinusfunktion zwar möglich, das Ergebnis stellt jedoch nicht den tatsächlichen Verlauf der Daten dar.



**Abbildung 3.13: Messdaten** – a) Messdaten einer Langasit-Stimmgabel in Sinusdarstellung. Dünne Linie: Fits der Daten mit einer Sinusfunktion der entsprechenden Frequenz. b) Fourierdarstellung.

Die jeweiligen Fits sind ebenfalls in der Abbildung dargestellt. Die FFT interpretiert ein solches Signal als eine Überlagerung mehrerer Sinusfunktionen, so dass im Peakspektrum mehrere Peaks sowie eine zunehmende Verbreiterung der einzelnen Peaks resultieren. Dies führt bei mehrfacher Messung desselben Signals zu einer Streuung der Amplitudenwerte. Bei anderen Proben, Hochtemperaturmessungen oder schrägem Laserlichteinfall sind die Messergebnisse zusätzlich durch diese Umgebungsbedingungen verrauscht. Beispielfhaft ist in Abb. 3.14 eine Messung bei hohen Temperaturen an einem Langasit-Scherschwinger dargestellt. Das in Abbildungsteil a) dargestellte Sinussignal ließe sich nur über mehrstufige Fit-Prozeduren auswerten. Bei der Auswertung mittels FFT ist ebenfalls ein hoher Rauschpegel das Resultat (Abb. 3.14 b). Sofern die Signalamplitude dieses Rauschen überragt, ist eine Auswertung jedoch möglich.

Aus den Ergebnissen der Amplitudenbestimmung der Messsignale lassen sich anschließend die Auslenkungen berechnen. Wird mit einem der Geschwindigkeitsdecoder gemessen, so errechnet sich die Amplitude der Auslenkung des



**Abbildung 3.14: Messdaten** – Messdaten eines Langasit-Scherschwingers in a) Sinusdarstellung mit verschiedenen Zeitausschnitten und b) Fourier-Darstellung. Gemessen bei  $600^\circ\text{C}$  unter schrägem Laserstrahleinfall.

Messobjekts  $x$  mit:

$$v = U \cdot R_D$$

$$x = v / (2 \cdot \pi \cdot f_A),$$

mit  $U$  dem Spannungssignal aus dem Vibrometer,  $R_D$  dem gewählten Decoder-Messbereich (Range) in  $\text{mm}/(\text{sV})$ ,  $f_A$  der Anregungsfrequenz und  $v$  der Geschwindigkeit des Objektes. Für den Wegdecoder ergibt sich die einfache Umrechnung

$$x = U \cdot R_D.$$

Bei diesem Decoder besitzt der Umrechnungsfaktor  $R_D$  die Einheit  $\text{m}/\text{V}$ .

Wird unter einem schrägen Einfall gemessen, lässt sich die Auslenkung in der Ebene der Probe nach Gl. (3.3) berechnen.

Bei hohen Rauschamplituden ist der Peak bei der gesuchten Frequenz eventuell nicht mehr gut auflösbar. Die Auswertung dieser Spektren muss demnach den Rauschpegel sowie die in Kap. 2.2.2 beschriebenen Fehler durch die Fouriertransformation berücksichtigen und falls möglich beheben. Dazu werden die Peaks im Frequenzspektrum ermittelt und die Amplitudensumme der durch die o. g. Peakverbreiterung entstehenden Spikes berechnet.

## Amplitudenbestimmung

Die Software ermittelt aus den Werten der Frequenzauflösung  $\Delta f$  und der eingegeben Startfrequenz (Anregungsfrequenz  $f_A$ ) den Datenpunkt, der der

Startfrequenz am nächsten liegt. Von dieser Frequenz ausgehend wird innerhalb eines Intervalls unter Verwendung der Gewichtungsfunktion

$$f(x) = \frac{6}{n \cdot \sqrt{2\pi}} \exp^{-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{x - \langle \mu \rangle}{\sigma}\right)^2} \quad (3.4)$$

die Frequenz ermittelt, bei der die Amplitude am größten ist. Die Gewichtungsfunktion wird hier verwendet unter der Annahme, dass die maximale Amplitude bei der Anregungsfrequenz  $f_A$  oder aufgrund der Diskretisierung der Messwertaufnahme und der Fourier-Transformation nahe bei dieser Frequenz liegt. Die Gewichtungsfunktion ist eine Normalverteilung und ist derart gewählt, dass die Position der Anregungsfrequenz das Gewicht eins hat. Sie gewährleistet, dass weiter entfernte Rauschpeaks nicht als Messfrequenzen gewertet werden. Das Auswertintervall der Breite  $n = [f_{I,\max} - f_{I,\min}]$  kann im Programm gewählt werden.

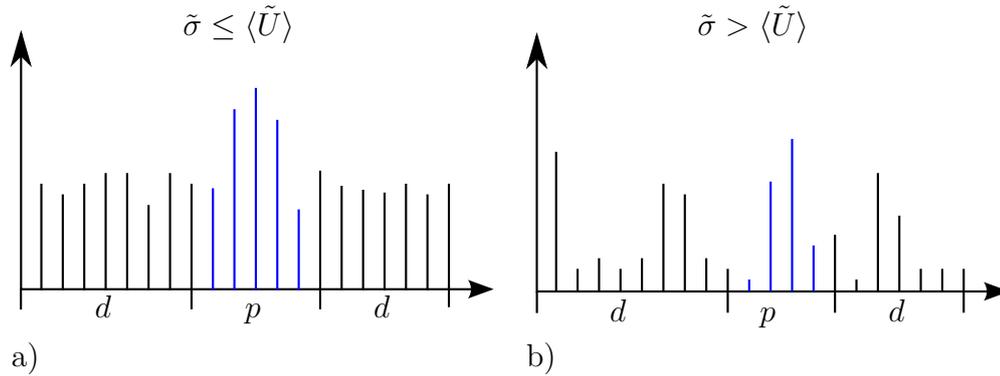
Mit  $\langle \mu \rangle$  als Erwartungswert, der in diesem Fall die Position der Startfrequenz ist, und  $\sigma = 6n$  die Standardabweichung. Das Intervall wird dabei auf die Breite  $\pm 3\sigma$  vom Mittelwert beschränkt, da nach der 3- $\sigma$ -Regel innerhalb dieser Breite 99,73% der Werte liegen.

Durch die Verbreiterung des Peaks im Frequenzraum ist der ermittelte Maximalwert nicht der reale Wert der Amplitude (vgl. Kap. 2.2.2). Um diesen Fehler zu korrigieren, wird von dem Programm über einen Vergleich der Amplitudenwerte die Breite  $p$  des Peaks bestimmt. Ausgehend von der maximalen Frequenz werden die benachbarten Frequenzen betrachtet. Als Kriterium gilt hier, dass Frequenzen mit kleiner werdenden Amplituden als zum Peak dazugehörig betrachtet werden. Die Grenzen des Intervalls sind somit die kleinste und größte Frequenz bei kontinuierlich abnehmender Amplitude, bevor die Amplituden wieder ansteigen, entsprechend den Spikes in Intervall  $p$  in Abb. 3.15. Es ergibt sich das Intervall  $p = [f_{P,\min}, f_{P,\max}]$ . Anschließend wird die korrigierte Amplitude  $U$  mit

$$U = \sqrt{\sum_{x=f_{P,\min}}^{f_{P,\max}} U(x)^2} \quad (3.5)$$

ermittelt.

Um die Genauigkeit des ermittelten Peaks hinsichtlich Frequenz und Amplitude zu überprüfen, werden außerdem der Mittelwert  $\langle \tilde{U} \rangle$  und die Standardabweichung  $\tilde{\sigma}$  des Rauschens im gewählten Auswertintervall bestimmt. In die Berechnung dieser Werte gehen die Amplituden, die innerhalb der ermittelten Peakbreite liegen, nicht ein. Das Intervall ist somit festgelegt durch



**Abbildung 3.15: Auswertung** – Schemadarstellung der beiden möglichen vorliegenden Fälle für das Rauschen im Spektrum. a) Große Rauschmittelwerte und b) kleine Rauschmittelwerte aber große Streuung. Die Spikes innerhalb des Intervalls  $p$  (blau) symbolisieren den zu bestimmenden Peak.

$d = \{[f_{I,\min}, f_{P,\min}], [f_{P,\max}, f_{I,\max}]\}$ . Es ergeben sich mit  $n$  gleich der Anzahl der Frequenzen im Intervall

$$\langle \tilde{U} \rangle = \frac{1}{n} \sum_i \tilde{U}_i \quad \text{und} \quad \tilde{\sigma} = \sqrt{\frac{\sum_i (\tilde{U}_i - \langle \tilde{U} \rangle)^2}{n-1}}. \quad (3.6)$$

Der Summationsindex  $i$  ist der jeweilige Frequenzwert im Intervall  $d$ . Mit diesen Werten für  $\langle \tilde{U} \rangle$  und  $\tilde{\sigma}$  kann nun für jeden Peak bestimmt werden, ob der Wert hinreichend groß ist, um signifikant aus dem Rauschuntergrund herauszuragen. Für Messungen mit hohen Rauschmittelwerten ( $\tilde{\sigma} \leq \langle \tilde{U} \rangle$ ), was insbesondere bei Frequenzen nahe 0 Hz der Fall ist, wurde

$$U(x) > (\langle \tilde{U} \rangle + \tilde{\sigma}) \cdot k \quad (3.7)$$

als die positive Bedingung für einen Peak definiert. Dies entspricht einem Signal/Rausch-Verhältnis

$$\frac{S}{N} = k. \quad (3.8)$$

Der Wert für  $k$  wird über die Eingabe im Programm festgelegt und muss den Messbedingungen und dem resultierenden Rauschen entsprechend gewählt werden. Mit  $k = 1,2$  ergibt sich ein Signal/Rausch-Verhältnis, das in den meisten Fällen ausreichend ist, um Peaks bei hohem mittleren Rauschen korrekt zu identifizieren. Dieser Wert entspricht einem Signal/Rausch-Verhältnis, bei dem auch das menschliche Auge einen Peak eindeutig identifizieren kann.

Für kleine mittlere Rauschwerte mit großer Streuung ( $\tilde{\sigma} > \langle \tilde{U} \rangle$ ) wird eine andere Peak-Bedingung vorausgesetzt:

$$U(x) > \langle \tilde{U} \rangle + \tilde{\sigma} \cdot \sqrt{\frac{\tilde{\sigma}}{\langle \tilde{U} \rangle}} \cdot k. \quad (3.9)$$

Mit der Näherung  $\langle \tilde{U} \rangle / s \rightarrow 0$  folgt

$$\frac{S}{N} = k \cdot \sqrt{\frac{\tilde{\sigma}}{\langle \tilde{U} \rangle}}. \quad (3.10)$$

Der Term unter der Wurzel ist immer größer 1. Durch ihn wird eine stärkere Gewichtung der Streuung gewährleistet. Somit können in diesem Fall Peaks auch zwischen hohen Ausreißern bestimmt werden. In Abb. 3.15 sind die beiden Fälle  $\tilde{\sigma} \leq \langle \tilde{U} \rangle$  und  $\tilde{\sigma} > \langle \tilde{U} \rangle$  schematisch dargestellt. Die blauen Spikes in Intervall  $p$  symbolisieren den zu bestimmenden Peak.

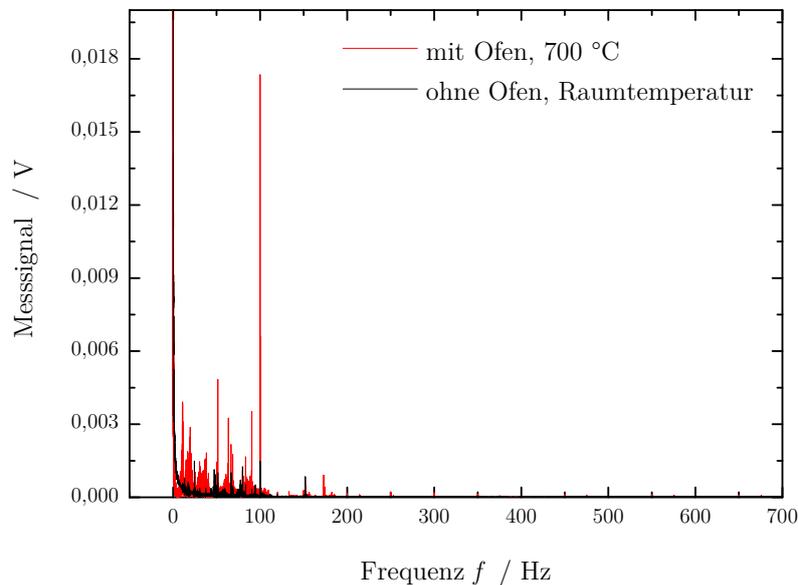
## Weitere Fehlerursachen

Zusätzlich zu den in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Fehlerquellen durch die Datenaufnahme und die Weiterverarbeitung mit der Fourier-Transformation, gibt es weitere, nicht digitale Fehler, die zu berücksichtigen sind.

## Elektrisches Netz und Einstreuungen

Bei den hier verwendeten Temperaturen ist eine Abschirmung der elektrischen Zuleitungen im heißen Bereich des Ofens nur schwer realisierbar. Daher kann an dieser Stelle die Einstreuung elektromagnetischer Felder aus der Umgebung nicht verhindert werden. Es gibt verschiedene Quellen für Einstreuungen, von denen einige hier genannt werden sollen.

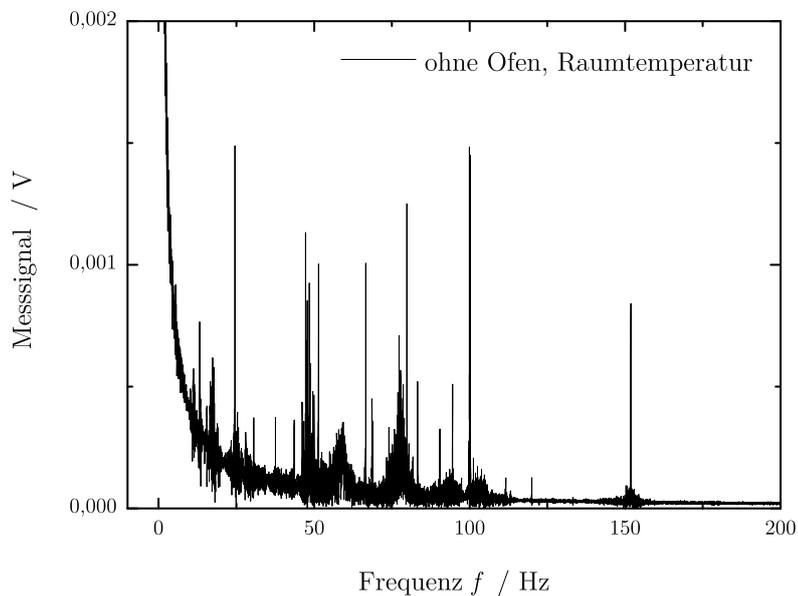
Neben dem inneren Rohr im Rohrofen befinden sich die Heizstäbe, deren Strom mit einer Phasenanschnittsteuerung geregelt wird. Bei diesem Verfahren werden sowohl elektromagnetische Wellen mit einer Frequenz von 50 Hz in das Ofeninnere eingestreut, als auch höhere Frequenzen durch das Anschneiden der Phasen. Weiterhin weist der Ofen auch mechanische Schwingungen auf. Die Reduzierung der Übertragung der mechanischen Schwingung kann durch eine Verbindung von Probenhalter und Ofen mit einem Membranbalg realisiert werden, der die Komponenten akustisch voneinander entkoppelt. Die



**Abbildung 3.16: Störeinflüsse** – Einfluss des Ofens auf den Rauschpegel der Vibrometermessung.

elektrischen Signale jedoch können im heißen Bereich des Ofens, in dem sich die Platin-Zuleitungen zur Probe befinden, nicht abgeschirmt werden. Nur ein Ausschalten des Ofens kann das Problem beheben. Allerdings bleibt die Temperatur dann nur für kurze Zeit annähernd konstant, so dass eine Messung nicht mehr sinnvoll ist. In Abb. 3.16 ist der Vergleich von Messungen mit und ohne Einfluss des Ofens dargestellt. Die Messungen wurden auf einer YSZ-PCO-Probe durchgeführt, die nicht angeregt wurde. Sie führte demnach keine eigenen Schwingungen aus und diente hier nur als reflektierende Fläche für das LDV. Auffällig ist der hohe Peak bei 100 Hz, der durch die elektrischen Einstrahlungen des Ofens verursacht wird. Außerdem ist die Zunahme des Rauschpegels bei eingeschaltetem Ofen im Vergleich zum ausgeschalteten und kalten Ofen bei Frequenzen unterhalb von 200 kHz deutlich zu erkennen. In welchem Maße dieses Rauschen durch elektrische oder thermische Einflüsse hervorgerufen wird, kann an dieser Stelle nicht unterschieden werden. Es sind aber beide Einflüsse anzunehmen.

Darüber hinaus gibt es noch weitere Störquellen in Form von elektrischen Geräten, Lampen und Lüftern im Raum. Diese arbeiten häufig mit einer Frequenz von 50 Hz oder einem Vielfachen davon. In Abb. 3.17 ist ein vergrößerter Aus-



**Abbildung 3.17: Störeinflüsse** – Einfluss anderer externer Geräte auf den Rauschpegel der Vibrometermessung.

schnitt der Raumtemperaturdaten aus Abb. 3.16 abgebildet. Bei den genannten Frequenzen sind deutlich Peaks im Spektrum zu erkennen. Störungen können nur durch Abschalten der Geräte, z. B. Deckenbeleuchtung, minimiert werden, was aber nicht bei allen Geräten realisierbar ist. Für diesen Fall müssen die Störfrequenz identifiziert und anschließend Messungen nahe dieser Frequenz vermieden werden.

#### Optische und thermische Einflüsse

Durch verschiedene Einflüsse kann es während einer Messung zu sehr geringen Laserintensitäten kommen. Bei mangelhaften Probenoberflächen, wie zum Beispiel zu große Körnungen des Elektrodenmaterials, Fremdpartikel oder Risse, wird der Laserstrahl zu stark aus der Laserstrahlrichtung reflektiert. Nicht konstante Temperaturen im Ofen können durch das thermische Rauschen ebenfalls zu starken Schwankungen der Intensität führen. Daher wird für alle folgenden Messungen eine experimentell ermittelte minimale Laserintensität von 30 % als notwendig angesetzt. Daten aus automatisierten Messungen, die bei geringerer Intensität aufgenommen wurden, wurden nachträglich aus den Datensätzen entfernt.

Temperaturbedingt treten weitere Störungen bei den Messungen auf. Durch die thermische Ausdehnung der Halterungen können sich beim Aufheizen und Abkühlen die Proben in Bezug zum Laserspot verschieben. Dadurch ist der Laserspot evtl. nicht mehr auf exakt der voreingestellten Position. Durch Nachjustierung mit dem Spiegelstellsystem kann diese Abweichung im Rahmen der Sichtgenauigkeit über die Kamera korrigiert werden.

Die im Ofen vorhandene Atmosphäre kann aufgrund des großen Volumens nicht einheitlich erhitzt werden. Dadurch entsteht ein Temperaturgradient im Gas, der einen Brechungsindexgradienten hervorruft. Da der Doppler-Effekt abhängig ist vom Brechungsindex, kann dies einen Einfluss auf die Messergebnisse haben. Darüber hinaus können thermisch bewegte Gase vor der Probe weitere Speckelflecken verursachen, sofern die Gase dicht genug sind.



# Kapitel 4

## Experimentelle Methoden

### 4.1 Probenpräparation

Soweit nicht anders vermerkt, werden alle folgenden Bezeichnungen für Kristallachsen und -schnitte den Definitionen gemäß des IEEE Standards für Piezoelektrizität gewählt [54].

#### Verschiedene Elektrodenarten für raue Oberflächen

Wie bereits in Kap. 3.1.1 beschrieben, hat die Rauigkeit der Elektroden einen entscheidenden Einfluss auf die Intensität des zurückgestreuten Lichts und somit auf den Rauschpegel der gemessenen Spektren.

Für Proben, die eine Dickenschwingung ausführen, das heißt, sich parallel zum Messstrahl ausdehnen, sind stark reflektierende Elektrodenflächen von Vorteil. Diese können sehr einfach durch Laserpulsabscheidung (*Pulsed Laser Deposition*, PLD) hergestellt werden. Diese Methode ermöglicht die Herstellung sehr glatter Oberflächen bei präzise einstellbarer Schichtdicke. Für Temperaturen bis zu etwa 1000 °C eignen sich Platin oder eine Platin-Rhodium-Legierung als Elektrodenmaterialien, da sie eine ausreichende thermische und chemische Stabilität aufweisen [131]. Durch die spiegelnde Oberfläche dieser Schichten ist bei der Messung mit dem Vibrometer darauf zu achten, dass die Probenoberfläche exakt senkrecht zum Messstrahl steht, da sonst der Strahl zu weit abgelenkt wird. Mit solchen Elektroden sind Laserintensitäten am LDV bis zu 100 % zu erreichen. Für Proben mit Schwingungen in Richtung der Proben-

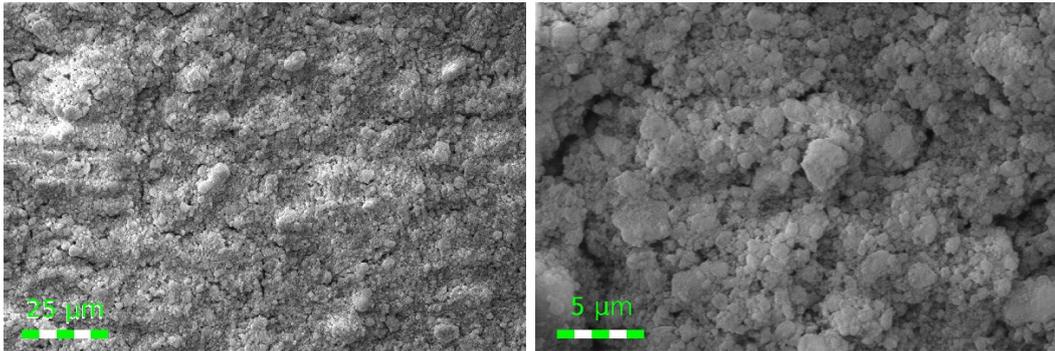
**Tabelle 4.1: Elektrodenmaterialien** – Laserintensitäten nach Reflexion an verschiedenen Elektrodenmaterialien unter dem Einstrahlwinkel  $\alpha = 35^\circ$ .

Material	max. Laserintensität / %
LSM	17
Iridium	5
Platin (PLD)	15
Platin-Paste (Siebdruck)	70
Aluminiumdioxid-Paste (1 : 13,33 : 3) auf Pt (PLD)	40
Aluminiumdioxid-Paste (1 : 20 : 4) auf Pt (PLD)	50

berfläche, sind solche hochreflektiven Elektroden jedoch ungeeignet, da unter einem schrägen Lichteinfall gemessen werden muss.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Elektroden ist das Aufbringen einer Platin-Paste mittels Siebdruck. Die einige Mikrometer dicken Schichten werden einem mehrstündigen Ausheizprozess unterzogen und erhalten eine hohe Stabilität gegenüber mechanischer Beanspruchung. Darüber hinaus ist dieses Verfahren schnell und einfach durchzuführen. Mit Siebdruck hergestellte Elektroden sind ausreichend rau, mit Körnungen von bis zu einigen Mikrometern, um auch bei schrägem Probeneinbau Laserintensitäten bis zu 85 % zu ermöglichen. Durch das Verfahren können jedoch an den Rändern der Elektroden Randaufwerfungen entstehen, die bis zu 50 % der Elektrodendicke betragen. Diese inhomogene Elektrodendicke kann einen Einfluss auf das Schwingungsverhalten der Proben haben. Zusätzlich bewirkt eine Beschichtung durch die Eigenspannung der Schicht eine Verbiegung des Substrates, die abhängig ist von der Schichtdicke. Diese Effekte können bei Resonatoren zu einer Abplattung des Schwingungsprofils, das heißt geringeren Auslenkungsamplituden im Bereich der Elektrodenmitte, führen. Die größere Porösität der Siebdruckelektroden macht sich ebenfalls in den Resonanzeigenschaften des Resonators bemerkbar. Es ergibt sich eine etwas größere Dämpfung verglichen mit den sehr glatten PLD-Elektroden [80]. Darüber hinaus ist die Herstellung definierter Schichtdicken mit dem Siebdruckverfahren sehr schwierig, was aber für die Messungen an den Resonatoren wichtig ist. Aus diesem Grund wurden andere Möglichkeiten geprüft, Elektroden mit rauen Oberflächen herzustellen. Die für die verschiedenen Materialien typischerweise erreichbaren Laserintensitäten unter schrägem Lichteinfall ( $\alpha = 35^\circ$ ) sind in Tab. 4.1 zusammengefasst.

Dünne Schichten aus Lanthan-Strontium-Manganit (LSM) wurden mit PLD auf die Resonatoren aufgebracht. LSM wird bei höheren Temperaturen leitfä-

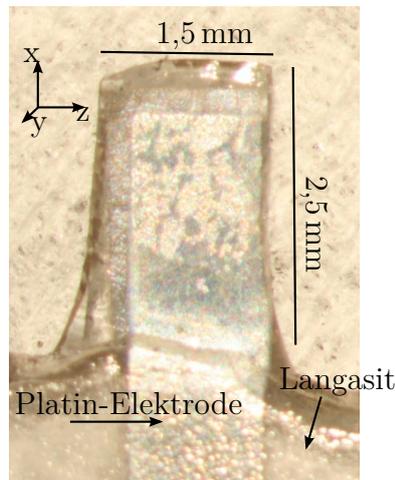


**Abbildung 4.1: Aluminiumoxid-Schicht** – Rasterelektronenmikroskopaufnahmen einer Aluminiumoxid-Schicht, die mittels Siebdruckverfahren aufgebracht wurde.

hig, so dass diese Beschichtung allein ausreichend ist, um als elektrischer Kontakt zu dienen. Bei thermischer Behandlung bildet das ursprünglich glatte LSM sichtbare Kristallkörner, die die diffuse Streuung des Messstrahls ermöglichen. Weiterhin wurde mit demselben Verfahren Iridium aufgebracht, das anschließend einer Wärmebehandlung bei 800 °C unterzogen wurde. Bei Temperaturen oberhalb von 700 °C oxidiert Iridium und bildet eine raue Oberflächenstruktur.

Als weitere Methode wurde ein Mehrschichtsystem getestet. Als Haftvermittler und Diffusionsbarriere wurde eine ca. 20 nm dicke Titan-Schicht mit PLD aufgebracht. Anschließend wurde mit demselben Verfahren eine Platin-Schicht mit der gewünschten Dicke abgeschieden. In einem weiteren Schritt wurde eine Mischung aus Terpeneol, Zellulose-Flocken und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopulver (Partikelgröße kleiner 50 nm) mit dem Siebdruckverfahren aufgebracht. Die Zellulose ist in Terpeneol löslich und bildet eine streichfähige Paste, in die das Aluminiumoxid-Pulver eingerührt wurde. Die Schicht wurde anschließend bei 200 °C für zwei Stunden und danach bei 700 °C für drei Stunden ausgebacken. Dabei verdampften und verbrannten das Terpeneol und die Zellulose rückstandsfrei und eine hochtemperaturstabile Aluminiumoxid-Schicht blieb zurück. Durch die körnige Struktur der entstandenen Schicht, mit Korngrößen bis zu etwa 3 µm (Abb. 4.1) wird die diffuse Reflexion des Laserlichts ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) ermöglicht. Verschiedene Mischungsverhältnisse wurden hergestellt und hinsichtlich ihrer Rückstreuereigenschaften getestet. Als bestes Massenverhältnis ergab sich (Zellulose : Terpeneol :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver) zu (1 : 20 : 4).

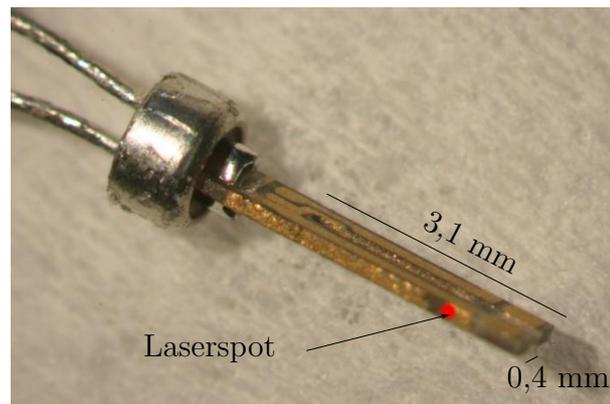
Um die Masse der aufgetragenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht und deren Einfluss auf das Schwingungsverhalten des Resonators abzuschätzen, wurden die Resonanzspektren des Resonators vor und nach der Beschichtung mit einem Netzwerk-



**Abbildung 4.2: Biegebalken** – Abmessungen und Orientierung eines geätzten Biegebalkens aus Langasit.

analysator aufgenommen. Durch den Vergleich der Resonanzfrequenz vor und nach der Beschichtung kann mit der Sauerbrey-Gleichung Gl. (2.20) die Masse des Aluminiumoxids abgeschätzt werden. Die benötigten Materialparameter sind hier die Steifigkeit  $c_{66} = 42,3 \text{ GPa}$ , die Dichte  $\rho = 5,74 \text{ g/cm}^3$  und die effektive Fläche des Resonators  $A_R = 11,6 \text{ mm}^2$ . Die gemessene Frequenzverschiebung beträgt  $8834 \text{ Hz}$  und es ergibt sich eine Schichtmasse von  $\Delta m = 30 \text{ ng}$ . Somit sollte der Einfluss dieser Schicht auf die Schwingungseigenschaften des Resonators deutlich geringer sein, als der der Ti/Pt-Schicht, deren Masse bei ca.  $300 \text{ nm}$  Schichtdicke etwa  $250 \mu\text{g}$  beträgt. Bei Schichtdickenvariationen, die über die Platin-Dicke gesteuert werden, ist dies relevant.

Durch die kombinierte Nutzung von mit PLD hergestellten Platin-Elektroden und der diffusen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche, ist es möglich, Elektroden mit präzisen Schichtdickenvariationen herzustellen. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht haftet allerdings nicht sehr gut und ist nicht kratzfest. Ein vorsichtiger Umgang mit den Proben ist demnach unumgänglich. Dennoch lässt es sich nicht vermeiden, dass durch den Einbau der Proben und die Kontaktierung mit den Platin-Fähnchen Kratzer in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht verursacht werden. Diese können die Reflexionseigenschaften der Schicht beeinflussen und so zu einer schlechteren Laserintensität führen.

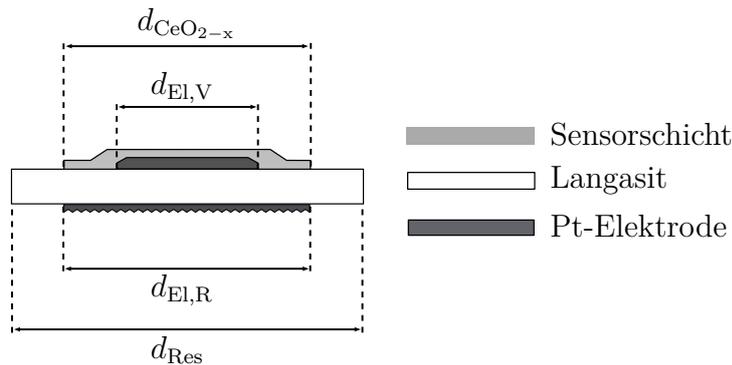


**Abbildung 4.3: Langasit-Stimmgabel** – Abmessungen der Langasit-Stimmgabel. Der rote Fleck symbolisiert eine der Positionen des Laserspots.

#### 4.1.1 Stimmgabeln und Biegeschwinger

Die Langasit-Kristalle für die Biegeschwinger wurden vom Institut für Kristallzüchtung (IKZ), Berlin-Adlershof hergestellt und im IEPT weiterbearbeitet. Aus dem Rohkristall wurden Plättchen mit der Oberfläche senkrecht zur  $y$ -Richtung ( $Y$ -Schnitt) geschnitten und die Balken parallel zur  $x$ -Achse herausgesägt (s. Abb. 4.2). Mit nasschemischem Ätzen wurden die Balken weiter präpariert. Weitere Details über die Präparationsmethoden können in [132] nachgelesen werden. Die Längen der Biegebalken variieren von  $L = 2 - 5$  mm und die Dicken von  $d = 30 - 500$   $\mu\text{m}$ . Auf Ober- und Unterseite des Balkens wurden mit PLD Platinelektroden aufgebracht. Die elektrische Anregung des Balkens erfolgt somit in  $x$ -Richtung, die resultierende Schwingung ist in  $y$ -Richtung.

Die in dieser Arbeit verwendeten Langasit-Stimmgabeln sind kommerziell gefertigte Stimmgabeln mit Gold-Elektroden von der Firma *AXTAL* [133]. Der Kristallschnitt ist ein  $Y+5^\circ$ -Schnitt, die Länge  $L$  eines Beines beträgt 3,1 mm mit einer Breite  $b$  von 0,4 mm. Für die Messungen wurde das Gehäuse entfernt, so dass nur die Stegeinfassung mit den Drahtkontakten übrigblieb (vgl. Abb. 4.3). Die Frequenz der Grundmode wird vom Hersteller mit  $22000 \pm 3,3$  Hz angegeben, wobei dies für die evakuierten Gehäuse gilt. Die Temperaturstabilität der Elektroden stellt dabei den limitierenden Faktor für die Messungen bei hohen Temperaturen dar.



**Abbildung 4.4: Resonatordesign** – Schematische Darstellung eines Resonators mit den Abmessungen von Resonator, Elektroden und Sensorschicht.

### 4.1.2 Scherschwinger

Soweit nicht anders vermerkt, handelt es sich bei den Resonatoren um etwa  $260\ \mu\text{m}$  dicke Langasit-Scheiben deren Oberflächen senkrecht zur Y-Achse des Kristalls orientiert sind. Bezogen wurden die Scheiben von den Firmen *SIC-CAS* [134] und *FOMOS* [135]. Die Scheiben sind geläppt und poliert. Mit Profilometermessungen wurde die Oberflächenrauigkeit  $r_a$  auf 2 - 5 nm bestimmt. Durch den Poliervorgang ergibt sich eine leichte Krümmung der Oberflächen, da im Randbereich etwas mehr Material abgetragen wird. Die Resonatoren sind daher nicht vollständig planparallel, sondern weisen eine leicht bikonvexe Form auf. Wie in Kap. 2.3.3 erörtert, ist dies kein Nachteil, sondern sorgt für eine Erhöhung der Güte der Resonatoren. Die Dickenunterschiede zwischen der Mitte und dem Rand variieren für die einzelnen Resonatoren und liegen im Bereich 600 - 1600 nm. Bei einem Durchmesser von 10 mm ergibt sich der Krümmungsradius für den plan-konvexen Teil der Resonatoren zu 20,8 m bzw. 7,8 m. In Arbeiten von Tiersten *et al.* wurden plan-konvexe Resonatoren mit Krümmungsradien von bis zu 1 m betrachtet und der Einfluss von Krümmungsradius und Elektrodengröße berechnet und verglichen. Die dort vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass der Einfluss der Resonatorform auf das *Energy Trapping* mit kleiner werdendem Krümmungsradius zunimmt und somit die Elektrodengröße nur noch vermindert ins Gewicht fällt. Für einen Krümmungsradius von 0,03 m ergibt sich gar keine Abhängigkeit von der Elektrodengröße mehr [75, 136]. Die in dieser Arbeit verwendeten Resonatoren weisen im Vergleich dazu signifikant größere Krümmungsradien auf. Demnach ist die Abhängigkeit des *Energy Trappings* von der Resonatorform deutlich geringer, so dass hier der Einfluss der Elektroden untersucht werden kann.

**Tabelle 4.2: Resonatordesigns 1-3** – Abmessungen der Resonatoren, Elektroden und Sensorschichten bei den unterschiedlichen Designs. Größenbezeichnungen siehe Abb. 4.4.

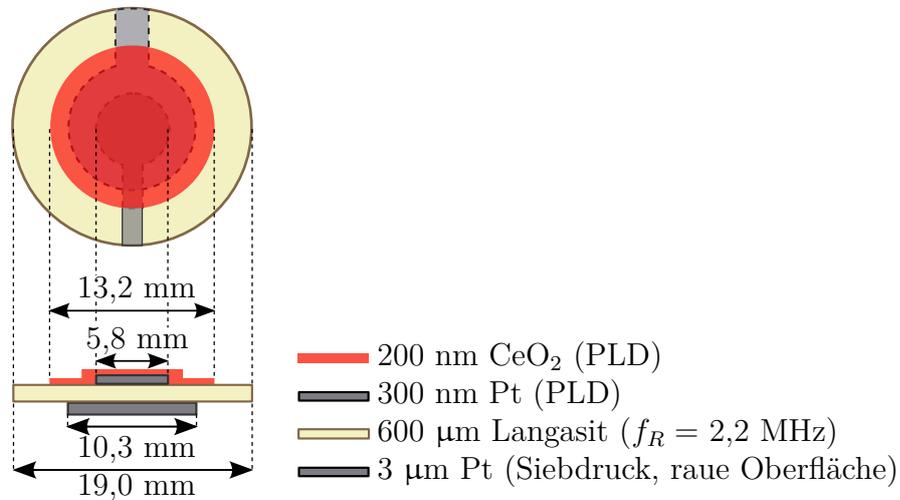
Design	1	2	3
<b>Resonator</b>			
Durchmesser, $d_{\text{Res}}$ / mm	19	10	10
Dicke / $\mu\text{m}$	600	260	260
<b>Elektrode auf Vorderseite</b>			
Durchmesser, $d_{\text{El,V}}$ / mm	5,8	4	4
Dicke / nm	300	500 und 900	700 und 1100
Herstellungsmethode	PLD	PLD	PLD
<b>Elektrode auf Rückseite</b>			
Durchmesser, $d_{\text{El,R}}$ / mm	10,3	7	7
Dicke / nm	3000	200	250
Herstellungsmethode	Siebdruck	PLD	PLD
<b>Sensorschicht</b>			
Durchmesser, $d_{\text{CeO}_{2-x}}$ / mm	13,2	keine	7
Dicke / nm	200	keine	200
Aluminiumoxid-Schicht	Nein	Ja	Ja

Es wurden Platin-Elektroden mit verschiedenen großen Durchmessern auf den beiden Oberflächen angebracht, so dass das elektrische Feld in y-Richtung angelegt wird. Dies führt zur Anregung einer Scherschwingung, wie sie in Kap. 2.3.1 beschrieben wurde. Gemessen wird mit dem Vibrometer immer auf der größeren Elektrode.

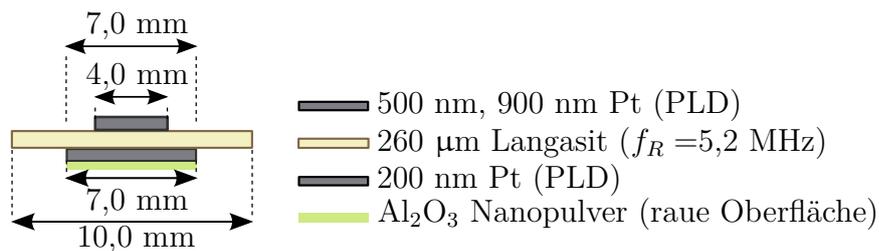
Für die Messungen wurden Resonatoren unterschiedlicher Geometrie angefertigt, die im Folgenden mit Design 1 bis 3 bezeichnet werden. Eine Zusammenfassung der Abmessungen ist in Abb. 4.4 und Tab. 4.2 dargestellt.

### Design 1

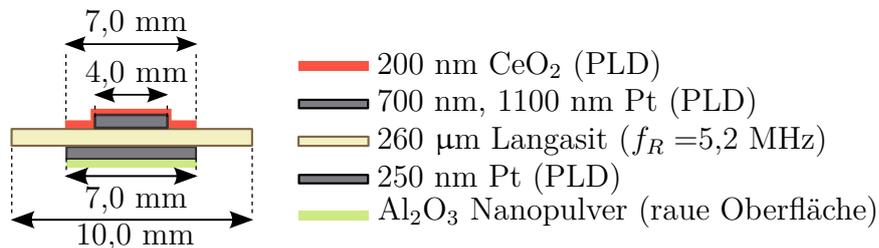
Für die Bestimmung der Schwingungsprofile des Grund- und des Obertons wurde ein Resonator mit einem Durchmesser  $d_{\text{Res}} = 19\text{ mm}$  und einer Dicke von  $600\ \mu\text{m}$  verwendet. Die Resonanzfrequenz des Grundtons beträgt  $2,2\text{ MHz}$ . Die kleinere der beiden Platin-Elektroden wurde mittels Laser-Ablation auf der Vorderseite aufgebracht und besitzt einen Durchmesser von  $d_{\text{El,V}} = 5,8\text{ mm}$  und eine Dicke von  $300\text{ nm}$ . Die Elektrode auf der anderen Seite wurde mit Siebdruck hergestellt. Der Durchmesser beträgt  $d_{\text{El,R}} = 10,3\text{ mm}$  bei einer Dicke von etwa  $3\ \mu\text{m}$ .



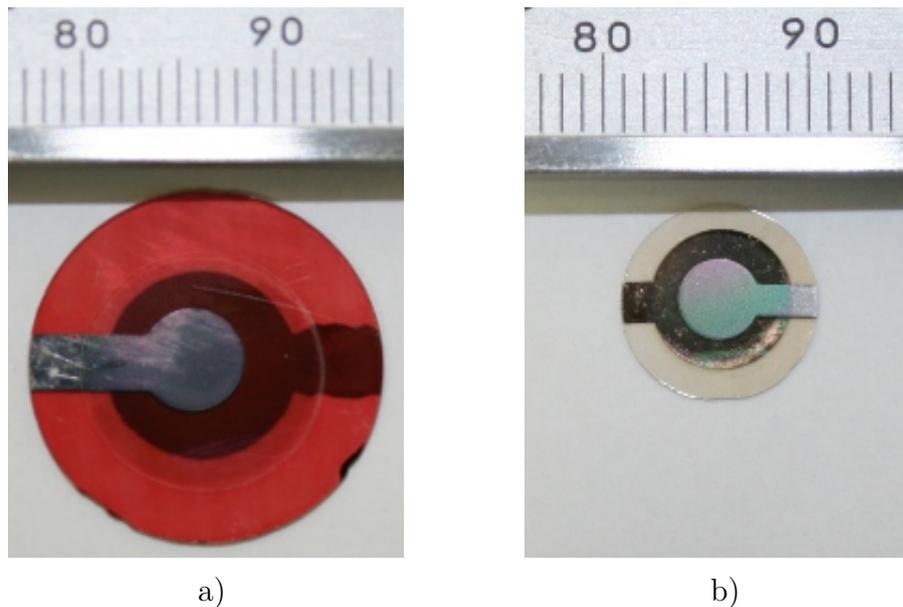
**Abbildung 4.5: Resonatordesign 1** – Schematische Darstellung des Resonatordesigns 1 mit den Abmessungen von Resonator, Elektroden und Ceroxid-Schicht.



**Abbildung 4.6: Resonatordesign 2** – Schematische Darstellung des Resonatordesigns 2 mit den Abmessungen von Resonator und Elektroden.



**Abbildung 4.7: Resonatordesign 3** – Schematische Darstellung des Resonatordesigns 3 mit den Abmessungen von Resonator, Elektroden und Ceroxid-Schicht.

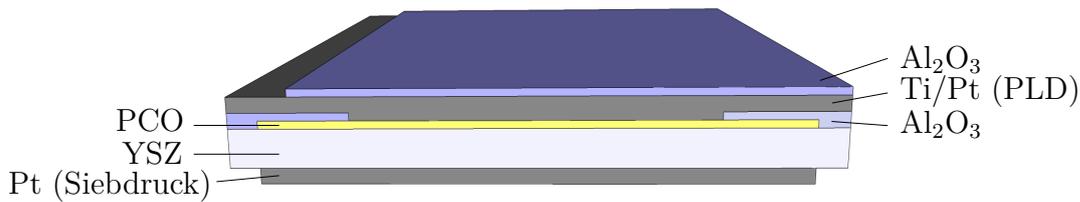


**Abbildung 4.8: Langasit-Scherschwinger** – Langasit-Scherschwinger mit Platin-Elektroden und Ceroxid-Schicht. a) Design 1, b) Design 3.

Die Abhängigkeit des Schwingungsprofils vom Elektrodendurchmesser wurde mit Hilfe einer Metalloxid-Schicht, die eine  $p_{\text{O}_2}$ -abhängige Leitfähigkeit aufweist, bestimmt. Dazu wurde mit PLD eine zusätzliche Ceroxid-Schicht ( $\text{CeO}_{2-x}$ ) über der kleineren Elektrode aufgebracht. Der Durchmesser  $d_{\text{CeO}_2}$  beträgt 13,2 mm und überlappt demnach den Bereich der Platin-Elektrode. Die Dicke der Schicht beträgt etwa 200 nm (vgl. Abb. 4.5 und Abb. 4.8 a). Die Messungen wurden bei Temperaturen von 580 °C durchgeführt.

## Design 2

Das Schwingungsprofil eines Resonators ist abhängig von der Dicke der Elektroden (eine nähere Erläuterung findet sich in Kap. 2.3). Diese Abhängigkeit wurde mit Resonatoren mit verschiedenen Elektrodengeometrien ermittelt. Die Resonatoren sind ebenfalls Scheiben mit  $d_{\text{Res}} = 10$  mm und einer Dicke von ungefähr 260  $\mu\text{m}$ . Auf der Vorderseite wurden mit PLD Platin-Elektroden mit  $d_{\text{El,V}} = 4$  mm aufgebracht. Die Dicken betragen 500 nm und 900 nm (Abb. 4.6). Um identische Beschichtungsvoraussetzungen zu gewährleisten, wurde hier eine Ablationsmaske verwendet, bei der mehrere Proben gleichzeitig beschichtet werden können. Durch Verdecken einer einzelnen Probe nach jeweils einem Beschichtungsprozess entstehen so die verschiedenen Dicken. Auf die Rückseite des Resonators wurde ebenfalls mit PLD eine 200 nm Platin-Schicht als Elektrode ( $d_{\text{El,R}} = 7$  mm) abgeschieden. Um in diesem Fall eine diffus streuen-



**Abbildung 4.9: PCO-Proben** – Schematische Darstellung der Schichtstruktur bei PCO-Proben.

de Oberfläche zu erhalten, wurde wie in Kap. 4.1 beschrieben eine zusätzliche Aluminiumoxid-Schicht mittels Siebdruck aufgetragen.

### Design 3

Auf zwei weiteren Proben wurden zusätzliche Ceroxid-Schichten mit 200 nm Dicke und  $d_{\text{CeO}_2} = 7 \text{ mm}$  über der kleinen Elektrode abgeschieden. Die Abmessungen der Resonatoren und die Durchmesser der Pt-Elektroden entsprechen dabei denen von Design 2. Es sind hier  $d_{\text{El,V}} = 4 \text{ mm}$ , mit den Dicken 700 nm und 1100 nm. Die Elektrode auf der Rückseite hat einen Durchmesser von 7 mm und eine Dicke von 250 nm. Auf dieser Elektrode wurde ebenfalls eine Aluminiumoxid-Schicht als Streuoberfläche aufgebracht (Abb. 4.7 und Abb. 4.8 b).

### 4.1.3 PCO-Proben

Praseodym-dotiertes Ceroxid wurde in Kooperation mit dem MIT<sup>1</sup> untersucht. Dünne Schichten des Oxids wurden auf Substraten aus einkristallinem Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) aufgebracht. Die Substrate sind kommerziell erhältliche  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  Plättchen mit einer Dicke von 0,5 mm (bezogen von *MTI Corporation* [137]). Mit Laser-Ablation wurden die PCO-Schichten aus einem Target mit 10 % PCO-Anteil mit Schichtdicken zwischen 300 und 900 nm abgeschieden. Die Abmessungen der beschichteten Fläche betragen  $9 \times 9 \text{ mm}^2$ . Am MIT durchgeführte Messungen an analog hergestellten Proben wurden in [116] veröffentlicht, so dass Details zum Herstellungsprozess dort nachgelesen werden können.

Am IEPT wurden die Proben anschließend mit Elektroden und Aluminiumoxid-Schutzschichten versehen. Auf der Rückseite der Probe wurde mit Sieb-

<sup>1</sup>Prof. H. L. Tuller, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA

**Tabelle 4.3: PCO-Proben** – Schichtsequenzen und -dicken der PCO-Probenreihe.

Probe	Aktive Schicht	Schichtdicke / nm	Substrat	Schichtsequenz
Y3	PCO	300	YSZ(111)	Pt-(YSZ-PCO)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pt-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
B1(blank)	keine	-	YSZ(100)	Pt-YSZ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pt
S2	PCO	906	YSZ	Pt-(YSZ-PCO)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pt

druck eine Platin-Schicht aufgebracht. Um die Proben keiner zu hohen Temperatur auszusetzen, wurde hier eine Paste aus Platin, vermischt mit einer Fritte, verwendet, die bei geringeren Temperaturen von 600 bis 800 °C ausgebacken werden kann. Die poröse Struktur dieser Schicht gewährleistet einen leichten Sauerstoff-Transport aus dem Substratmaterial. Auf der Vorderseite wurde auf die PCO-Schicht eine dünne Platin-Schicht mit PLD abgeschieden. Um eine bessere Stabilität der Elektroden zu erzielen, wurde im späteren Verlauf eine Platin-Rhodium-Legierung statt der reinen Platin-Beschichtung verwendet. Der Schmelzpunkt dieser Legierung liegt höher als der von reinem Platin. Dies betrifft die Proben Y3 und S2. Bei den Proben Y3 und S2 befindet sich außerdem zwischen PCO und Elektrode im Randbereich eine Zwischenschicht aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die ebenfalls mit PLD aufgesputtert wird. Diese Schicht soll eine Diffusion des Sauerstoffs durch den Randbereich direkt in das YSZ verhindern. Bei Probe Y3 ist als oberste Lage auf der Elektrode eine weitere Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht abgeschieden worden, so dass ein Eindringen auch durch die Platin-beschichtete Oberfläche der Probe vermindert wird. Die Schichtabfolge ist in Abb. 4.9 und Tab. 4.3 dargestellt.

Bei der Probe B1 handelt es sich um ein YSZ-Substrat, auf dem sich keine PCO-Schicht befindet, die als Referenz genutzt werden kann. Die Elektroden wurden identisch zu denen der Probe Y2 hergestellt.

## 4.2 Mechanische Auslenkung

Die zu messenden Frequenzen werden soweit möglich vorher berechnet oder mit elektrischer Impedanzspektroskopie identifiziert. Dieses Vorgehen erleichtert das Auffinden von Resonanzen mit dem Vibrometer, da nur ein kleiner Frequenzbereich nach einer maximalen Auslenkungsamplitude durchsucht werden muss. Es ist zu beachten, dass Resonanzfrequenzen, die durch elektrische Messung bestimmt werden, von denen der optischen Vibrometermessungen ab-

weichen können. Die Ursache liegt hier in den unterschiedlichen Amplituden der Anregungsspannungen. Für die Impedanzmessungen sind geringe Spannungen im Bereich mV ausreichend, da nur das Stromsignal gemessen werden muss. Um jedoch hinreichend große Auslenkungsamplituden für die Erfassung mit dem Vibrometer zu erhalten, sind je nach Probe und Schwingungsform Anregungen im Bereich einiger Volt notwendig. Nach [138] weisen piezoelektrische Materialien ein nicht-lineares Verhalten bei hohen Anregungsspannungen auf. Die Autoren zeigten an verschiedenen PZT-Proben eine Verschiebung der Resonanzfrequenz von etwa 2% bei einer Erhöhung des elektrischen Feldes von 0,25 V/mm auf 4 V/mm.

Die Anregung der Proben erfolgt mit einer vom Frequenzgenerator erzeugten Sinusspannung. Der verwendete Generator ermöglicht Frequenzen im Bereich 10  $\mu$ Hz bis 25 MHz mit Spannungen von 5 mV bis 10 V. Eine elektrische Anregung ist außerdem mit einem Impedanzspektrometer *Solartron 1260* realisiert worden, da mit diesem Gerät ebenfalls eine kontinuierliche sinusförmige Wechselspannung im Bereich von 0 bis 4,2 V und 10  $\mu$ Hz bis 32 MHz ausgegeben werden kann. Die zu der angeregten Frequenz gehörende Schwingungsamplitude wird dann lokal oder orts aufgelöst bei verschiedenen Anregungsspannungen gemessen. Um die Abhängigkeiten der Amplituden bei Resonanz von den gewünschten Parametern (z. B. Temperatur, Umgebungsatmosphäre etc.) zu untersuchen, wird die Anregungsfrequenz entsprechend nachgeführt. Es muss beachtet werden, dass die Ergebnisse nur die Absolutwerte der Auslenkungen wiedergeben. Informationen über die Zeitabhängigkeiten oder die Phase der Schwingung sind bisher nicht enthalten.

Bei den Messungen sind auch die im Grundlagenteil angesprochenen zusätzlich auftretenden Moden zu berücksichtigen. Die Problematik wird dadurch vereinfacht, dass mit dem Vibrometer nur Schwingungskomponenten detektiert werden können, die in Richtung des Laserstrahls zeigen. Je nach Art und Form des Messobjekts können also allein durch die Einbauposition die messbaren Moden beschränkt werden. Unerwünschte Schwingungsmoden, die dennoch eine solche Komponente aufweisen, haben häufig eine deutlich abweichende Resonanzfrequenz. Da die Analyse der Messdaten frequenz aufgelöst erfolgt, können sie auf diesem Weg von der zu messenden Mode unterschieden werden.

### 4.2.1 Biegebalken

Der Biegebalken wurde in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probenhalter montiert und die Auslenkungen bei Raumtemperatur mit dem Vibrometer vermessen. Die Probe

wurde mit einem Frequenzgenerator mit den Frequenzen des Grundtons und drei Obertönen mit 1,5 V elektrisch angeregt. Für die orts aufgelösten Messungen wurde die Position des Laserspots auf der Probe manuell verändert und so ein 2D-Profil der Auslenkungen erstellt. Die Schrittweiten sind dabei in der Größenordnung 300  $\mu\text{m}$ . Insgesamt wurden 19 Positionen vermessen. Die Positionen wurden mit der Mikroskopkamera fotografiert und im Nachgang ermittelt.

### 4.2.2 Stimmgabeln

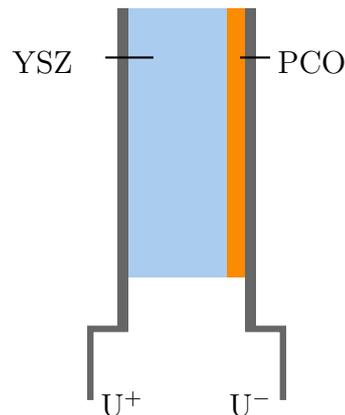
Die Stimmgabeln wurden bei Raumtemperatur an drei verschiedenen Positionen auf der Außenseite eines Gabelbeins mit dem Vibrometer charakterisiert. Die elektrische Anregung erfolgt mit einer Amplitude von 1,5 V und bei verschiedenen Anregungsfrequenzen.

Für Messungen unter Vakuum wurden die Proben im gasdichten Rohrfen montiert. Mit einer Membranpumpe wurde der Druck auf  $6,6 \cdot 10^{-2}$  mbar reduziert. Die Temperatur im Ofen betrug dabei etwa 50 °C. Es wurden mehrere Anregungsfrequenzen und die Anregungsspannungen 50 und 150 mV gewählt. Aufgrund des verringerten Gasdrucks und der damit einhergehenden drastischen Verringerung der Dämpfung der mechanischen Schwingung kommt es zu deutlich größeren Auslenkungen. Daher mussten die Anregungsspannungen so niedrig gewählt werden, um ein Zerbrechen der Stimmgabeln durch ihre eigene Bewegung zu verhindern.

Um die Temperaturabhängigkeiten von Resonanzfrequenz und mechanischer Auslenkung zu ermitteln, wurde eine Langasit-Stimmgabel bei Temperaturen bis zu 425 °C im Rohrfen vermessen. Eine zusätzliche Bestimmung des  $Q$ -Faktors erfolgte durch die Aufnahme von Impedanzspektren.

### 4.2.3 Scherschwinger

Die Auslenkungen verschiedener Langasit-Resonatoren wurden orts aufgelöst mit dem Vibrometer bestimmt. Dazu wurden Linienmessungen auf der Elektrodenoberfläche entlang der Schwingungsrichtung (x-Richtung) und senkrecht dazu mit Schrittweiten von 100 - 250  $\mu\text{m}$  durchgeführt. Weiterhin wurden Rastermessungen über die gesamte Fläche der Elektrode vorgenommen mit einer Auflösung von  $10 \times 10$  Messpositionen.

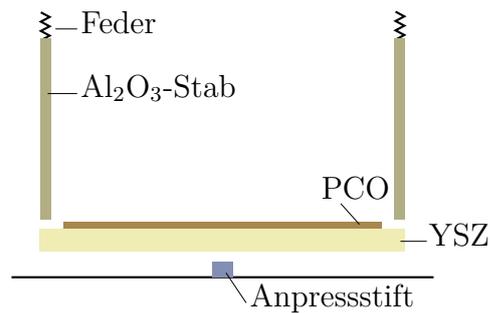


**Abbildung 4.10: PCO-Proben** – Schematische Darstellung der Kontaktierung bei PCO-Proben.

Die Proben wurden unter einem Winkel  $\alpha = 35^\circ$  zum Laserstrahl in den Probenhalter eingebaut. Bei der Auswertung wurden die gemessenen Auslenkungen gemäß Gl. (3.3) um diesen Winkel korrigiert. Die Anregung erfolgte über einen Funktionsgenerator, der über Platindrähte an die Elektroden der Probe kontaktiert ist. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis  $600^\circ\text{C}$  durchgeführt. Über eine Gasmischanlage wurden durch Einleiten von Argon oder Argon-Wasserstoff-Gemischen im System niedrige Sauerstoff-Partialdrücke von  $10^{-4}$  und  $10^{-27}$  bar erreicht.  $p_{\text{O}_2}$  von  $10^{-16}$  und  $10^{-20}$  bar wurden dabei mit einer Sauerstoff-Ionenpumpe realisiert. Das Funktionsprinzip einer solchen Zirkonoxid-basierten Pumpe ist im Anhang C beschrieben. Der eingestellte Partialdruck wurde mit Hilfe eines Sauerstoff-Sensors auf Basis von Zirkonoxid gemessen. Parallel konnten mit einem Netzwerkanalysator die Impedanzspektren der Proben aufgenommen werden. Da bei der hier vorgenommenen Verringerung des Sauerstoff-Partialdrucks der Gesamtdruck bei Atmosphärendruck gehalten wurde, ist die Bestimmung der Temperatur mit üblichen Methoden unproblematisch.

#### 4.2.4 PCO-Proben

Um die  $p_{\text{O}_2}$ -induzierte Expansion der PCO-Schicht zu verursachen, wurde ein elektrisches Feld über der YSZ-PCO-Probe senkrecht zur Schichtfläche angelegt. Die angelegte Spannung setzte sich aus einer konstanten Offset-Spannung und einem Wechselspannungsanteil zusammen. Der positive Pol der Spannungsquelle lag dabei am YSZ an und eine zu positiven Spannungen verscho-



**Abbildung 4.11: PCO-Probenhalter** – Schematische Darstellung der Halterung der PCO-Proben.

bene sinusförmige Anregungsspannung wurde gewählt. Durch den Gleichspannungsanteil bildet sich zwischen den Elektroden ein Nernst-Potential aus und das YSZ mit dem deutlich größeren Volumen bildet eine Sauerstoff-Ionen-Senke. Durch den Wechselspannungsanteil werden die Sauerstoff-Ionen mit der Frequenz der Wechselspannung alternierend in dem Zirkonoxid verschoben, was wiederum eine Änderung der Konzentration von Sauerstoff-Ionen im PCO hervorruft. Daraus resultiert die in Kap. 2.5 beschriebene Änderung der Stöchiometrie des PCO. Die alternierende Expansion des PCO ist dann eine Folge des AC-Anteils der Spannung. Die Kontaktierung der Proben ist schematisch in Abb. 4.10 dargestellt. Das angelegte elektrische Wechselfeld im Niederfrequenzbereich von 0,3 bis 20 Hz verursacht eine langsame Dehnung und Entspannung der Schicht und eine resultierende Verbiegung des Substrats, die mit dem Vibrometer detektiert wurden.

Da die Dehnung der Schicht und die Substratverbiegung senkrecht zur Probenoberfläche stattfinden, wurden die Proben senkrecht zum Laserstrahl eingebaut. Durch unterschiedliche Befestigungsarten konnte zwischen den Auslenkungen durch die Substratverbiegung und der eigentlichen Schichtexpansion unterschieden werden. Mit einer Halterung nur im Randbereich findet eine freie Verbiegung des Substrates statt, die in der Mitte der Probe das Maximum zeigt. Bei der zweiten Halterung wird die Probe im Mittelpunkt auf eine hinter der Probe befestigten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schraube gepresst (vgl. Abb. 3.10 auf S. 65 und Abb. 4.11). Eine exakte Positionierung des Laserspots auf der gegenüberliegenden Seite des Auflagepunktes der Probe führt dazu, dass nur die Dickenänderung der PCO-Schicht mit dem Vibrometer detektiert wird. Die Messungen wurden bei Temperaturen bis  $770^\circ\text{C}$  im Rohrofen durchgeführt. Die elektrische Anregung erfolgte bei verschiedenen Frequenzen, Amplituden und Bias-Spannungen mit einem Frequenzgenerator oder einem Impedanzspektrometer.

Durch die veränderte Stöchiometrie der PCO-Schicht verändert sich auch deren Leitfähigkeit. Die benutzten Spannungsquellen besitzen einen maximalen Ausgangsstrom von 0,2 A für das Impedanzspektrometer und 0,1 A für den Frequenzgenerator. Da die Widerstände der Proben bei hohen Temperaturen sehr gering werden, reichen diese maximalen Ströme nicht aus, um die gewünschte Spannung  $U_A$  zu erreichen. Dies führt zu einer Verringerung der Anregungsspannung. Die tatsächlich anliegende effektive Spannung  $U_E$  wurde deshalb direkt an der Probe abgegriffen und über den zweiten Messkanal der Messkarte ebenfalls mit aufgenommen. Sie wird im Folgenden als Referenzwert genutzt.

### 4.3 Impedanzspektroskopie

Parallel zu den Auslenkungsmessungen wurden komplexe Impedanzspektren aufgenommen. Mit dem auch zur elektrischen Anregung verwendeten Solartron Impedanzspektrometer wurden Impedanzmessungen im Niederfrequenzbereich (typischerweise im Bereich 1 Hz bis 1 MHz) durchgeführt. Mit diesen Messungen können über ein geeignetes Ersatzschaltbild die Volumeneigenschaften der Resonatoren bestimmt werden. Dies sind der Volumenwiderstand (*Bulk*-Widerstand)  $R_b$  und die Parallelkapazität  $C_b$ .

Mit einem Netzwerkanalysator HP 5100B wurden in einem schmalen Frequenzbereich um die Resonanz die Impedanzspektren aufgenommen. Mit diesen können sowohl die Resonanzfrequenz als auch die Güte  $Q$  des Resonators genau bestimmt werden. Unter Verwendung der aus dem Niederfrequenzbereich bestimmten Parameter  $R_b$  und  $C_b$  können die übrigen Parameter des Ersatzschaltbildes ermittelt werden.

# Kapitel 5

## Ergebnisse und Diskussion

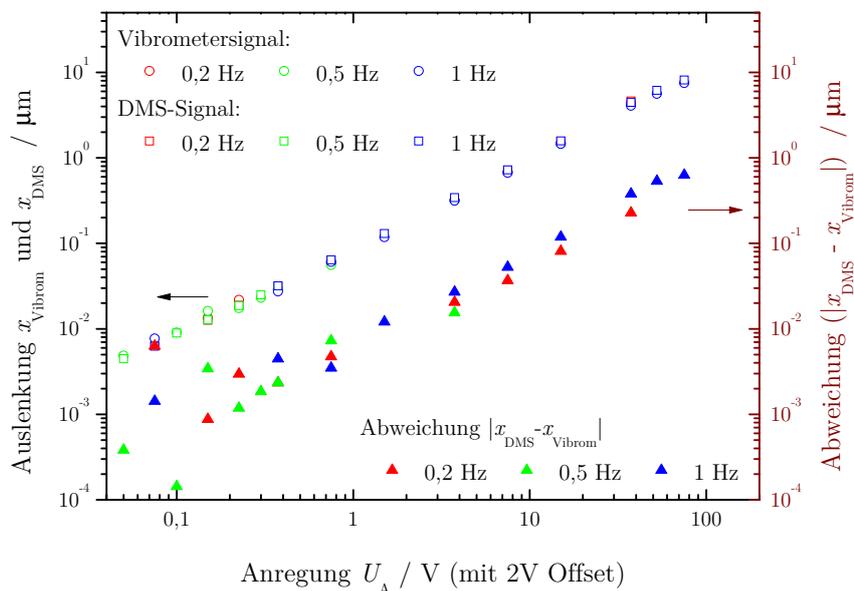
### 5.1 Test des Messsystems

Um die Anwendbarkeit des entwickelten Systems zu validieren, wurden Referenzmessungen durchgeführt.

#### Piezo-Stapel

Ein kommerziell erhältlicher Piezo-Aktor (*thorlabs* [139]) aus einer piezoelektrischen Keramik in Stapel-Bauweise wird bei Raumtemperatur im Frequenzbereich 0,2 bis 1 Hz und verschiedenen Anregungsspannungen vermessen. Die maximale Ausdehnung des Stapels beträgt  $17,4 \mu\text{m}$ . Die Abmessungen sind  $6,5 \times 6,5 \times 20 \text{ mm}$ . Der Piezo-Stapel besitzt integrierte Dehnungsmessstreifen (DMS), mit denen die Auslenkung des Stapels bestimmt werden kann. Diese Werte werden als Referenz genutzt und denen aus den Vibrometermessungen gegenübergestellt. Die Genauigkeit der Dehnungsmessstreifen ergibt sich aus dem Dehnungsfaktor der DMS ( $0,435 \mu\text{m}/\text{V}$ ) und der Auflösung der Messkarte (14 bit) bei einem Spannungsbereich von  $\pm 10 \text{ V}$  zu  $0,5 \text{ nm}$ .

Anhand der Abb. 5.1 ist zu erkennen, dass die jeweils gemessenen Auslenkungen gut übereinstimmen. Die relative Abweichung der Daten ist in Abb. 5.2 dargestellt. Für Anregungsspannungen größer 1 V ergibt sich für die Ergebnisse beider Methoden ein annähernd konstantes Verhältnis. Nicht-Linearitäten der Dehnungsmessstreifen haben in diesem Spannungsbereich demnach keinen signifikanten Einfluss. Die relative Abweichung beträgt hier für alle Anregungsfrequenzen weniger als 10 %. Bei sehr geringen Anregungsspannungen sind die

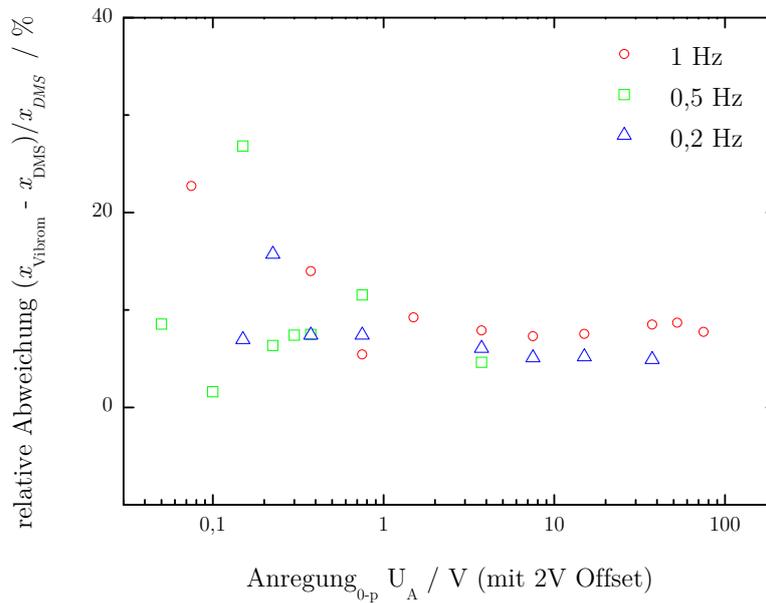


**Abbildung 5.1: Referenzmessung** – Linke Achse: Auslenkungen in Abhängigkeit von Frequenz und Anregungsspannung eines kommerziell erhältlichen Piezo-Stapels, gemessen mit DMS und Vibrometer. Rechte Achse: Abweichungen der gemessenen Auslenkungen.

Auslenkungen klein und können aus dem Rauschen des Vibrometers schlechter aufgelöst werden. Daher weichen die DMS- und Vibrometerdaten hier stärker voneinander ab. Die prozentuale Abweichung der Ergebnisse beträgt bis zu 27 % für 0,5 Hz und 0,15 V, bzw. 23 % für 1 Hz bei 0,075 V Anregungsspannung. Insbesondere bei niedrigen Frequenzen nimmt der Rauschpegel in den Vibrometermessungen zu und beeinflusst das Auflösungsvermögen. Bei einer Frequenz von 0,2 Hz lassen sich Auslenkungen von 13 nm messen, kleinere Auslenkungen sind hier in derselben Größenordnung wie der Rauschpegel und lassen sich nicht auflösen. Bei höheren Frequenzen ist das Rauschen geringer, so dass bei 0,5 Hz noch Auslenkungen bis zu 5 nm auflösbar sind.

### Bestimmung des piezoelektrischen Koeffizienten

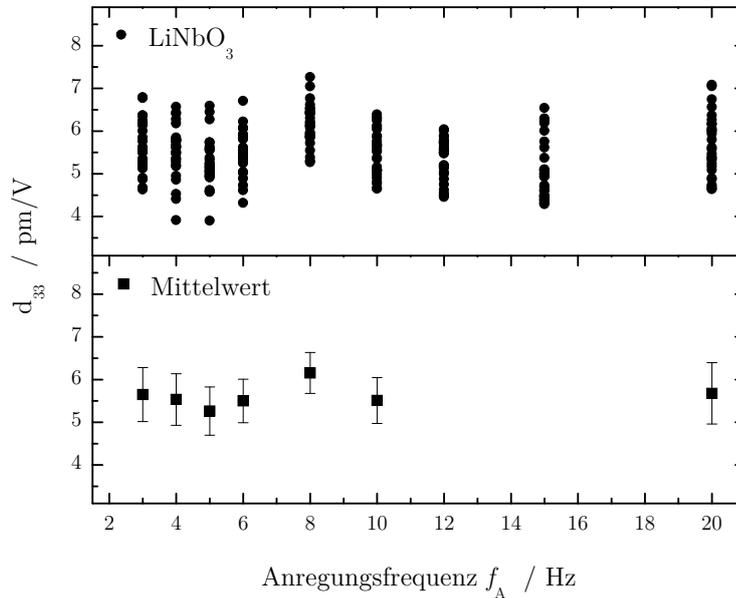
Als weitere Referenz wird bei quasistatischer Anregung der piezoelektrische Koeffizient von kongruentem Lithiumniobat bestimmt. Bei Frequenzen weit unterhalb der Resonanzfrequenz des Grundtons wird mit dem Vibrometer die



**Abbildung 5.2: Referenzmessung** – Relative Abweichung der Messwerte von Dehnungsmesstreifen und Vibrometer in Abhängigkeit von der Anregungsspannung.

Ausdehnung der angeregten Probe gemessen. Es wird die im statischen Fall vorliegende direkte Proportionalität der Auslenkung zum piezoelektrischen Koeffizienten ausgenutzt. Der Proportionalitätsfaktor ist die Anregungsspannung  $U_A$  (eine genauere Erklärung der Zusammenhänge erfolgt in Kap. B). Die Probenoberfläche ist senkrecht zur  $z$ -Achse orientiert und das angelegte elektrische Feld weist in  $z$ -Richtung ( $z$ -Schnitt). Entsprechend dem Kristallschnitt führt die Probe eine Dehnungsbewegung senkrecht zu den Elektrodenflächen, d. h. in  $z$ -Richtung aus. Aufgrund der Einträge im piezoelektrischen Tensor des Lithiumniobats werden bei dieser Richtung des elektrischen Feldes ebenfalls Scherbewegungen in der Ebene der Oberfläche angeregt. Die Werte dieser Tensorkomponenten sind jedoch deutlich geringer als der Wert für die Dehnung in  $z$ -Richtung  $d_{33}$  [140, 141]; die entsprechenden Auslenkungen sind demnach ebenfalls deutlich kleiner. Darüber hinaus werden bei senkrecht zum Laserstrahl eingebauter Probe nur Dehnungen senkrecht zur Oberfläche vom Vibrometer detektiert. Die Beiträge der Scherbewegung werden daher hier vernachlässigt. Die Auslenkung berechnet sich gemäß

$$x = d_{33} \cdot U_A. \quad (5.1)$$



**Abbildung 5.3: Referenzmessung** – Oben: Piezoelektrischer Koeffizient  $d_{33}$  von kongruentem  $\text{LiNbO}_3$ , unten: Mittelwerte der Daten und Standardabweichung.

Die Bestimmung piezoelektrischer Koeffizienten mittels eines Interferometers ist ein bereits bekanntes Verfahren und wird sowohl für Bulk-Materialien als auch für dicke und dünne piezoelektrische Schichten verwendet [31, 142, 143]. Dies liegt jedoch nicht im Fokus dieser Arbeit und soll hier nur zur Verifizierung des Systems dienen.

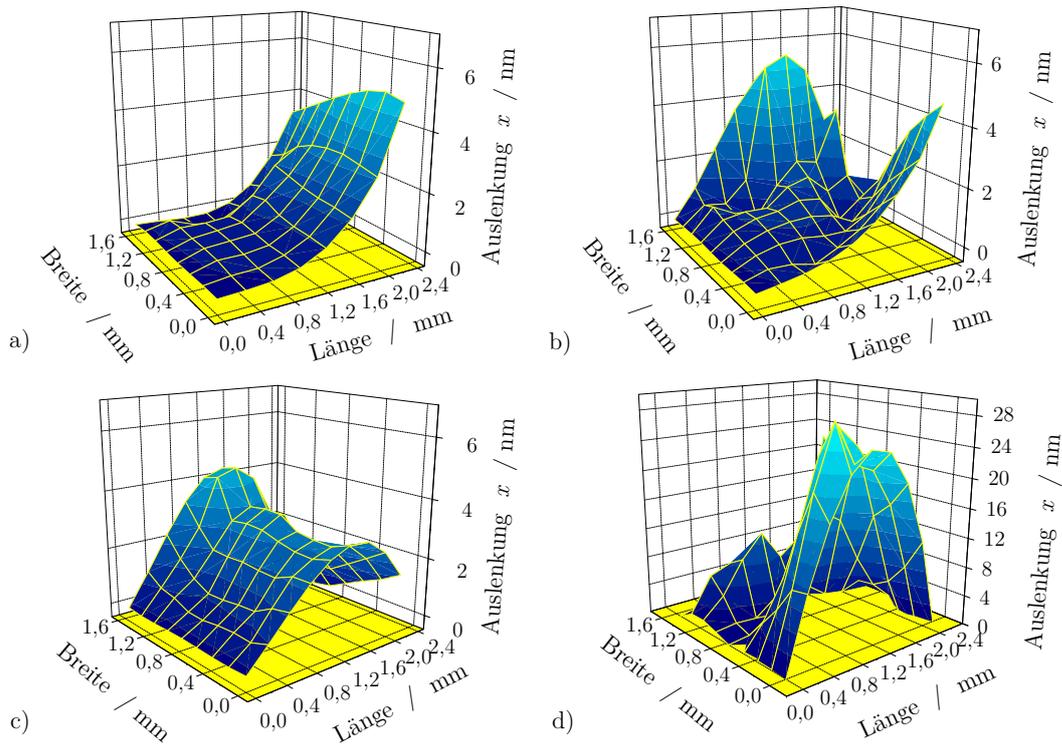
Die Probe ist eine etwa  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  große quadratische Platte, mit einer Dicke von  $650 \mu\text{m}$ , deren Oberfläche vollflächig mit Gold-Elektroden beschichtet wurde. Die elektrische Anregung erfolgte mit einem Frequenzgenerator bei Frequenzen von 3 bis 20 Hz und einer mittels Hochleistungsverstärker auf 360 V verstärkten Anregungsspannung  $U_A$ . Die Anregungsspannung wurde vor der Verstärkung gemessen und umgerechnet. Während der Messung wurde die Position des Laserspots auf der Probe beibehalten und eine Laserintensität zwischen 41 und 66 % konnte erreicht werden. Die Frequenzauflösung der Messung betrug  $0,012 \text{ Hz}$  bei einer Datenpunktanzahl von  $N = 131072$ . Die Ergebnisse des mit Gl. (5.1) aus der gemessenen Auslenkung bestimmten Koeffizienten sind in Abb. 5.3 dargestellt. Die Mittelwerte der Daten der einzelnen Anregungsfrequenzen sowie die Standardabweichungen sind im unteren Layer ebenfalls

dargestellt. Mit dem Programm *OriginPro8* (*Originlab Corporation*) wurde für jede gemessene Frequenz ein statistischer Signifikanztest nach der Shapiro-Wilk-Methode durchgeführt. Es ergab sich eine Normalverteilung der Messwerte der meisten Frequenzen, so dass hier eine statistisch verteilte Streuung der Daten anzunehmen ist. Abweichend davon ergab sich für die Frequenzen 12 und 15 Hz keine normalverteilte Streuung. Der Mittelwert für  $d_{33}$  über alle Frequenzen errechnet sich zu 5,62 pm/V mit einer Standardabweichung von 1,81 pm/V. Von Ballato [144] wurden Werte für den piezoelektrischen Koeffizienten aus verschiedenen Arbeiten zusammengefasst dargestellt. Die Werte reichen von 5,8 bis 16,2 pm/V. Vier der sechs genannten Quellen liefern dabei Werte im Bereich von 5,8 bis 6,5 pm/V. Hier muss angemerkt werden, dass die piezoelektrischen Koeffizienten nicht direkt gemessen wurden, sondern über die ermittelten elastischen und dielektrischen Konstanten berechnet wurden. Ungenauigkeiten in diesen gehen daher in die piezoelektrischen Koeffizienten ein. Als der verlässlichste Wert wird der aus [145] betrachtet (6 pm/V), da hier die Bestimmung der elastischen und dielektrischen Konstanten anhand von Messungen mit elektrischer Anregung senkrecht zur Oberfläche und zusätzlich bei Lateralfeldanregung erfolgte und somit die bestimmten Koeffizienten gegeneinander verifiziert wurden. In [146] wurde der piezoelektrische Koeffizient  $d_{33}$  mittels einer interferometrischen Methode zu 7 pm/V bestimmt. Da es sich hier um die direkte Bestimmung des Koeffizienten aus der Auslenkung handelt, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet wurde, können Fehler durch Ungenauigkeiten in den elastischen oder dielektrischen Koeffizienten nicht auftreten. Mit den beiden letztgenannten Werten stimmt der in dieser Arbeit gemessene Wert im Rahmen der Abweichungen überein.

## 5.2 Resonatoren

### 5.2.1 Biegebalken

Ein nasschemisch geätzter Biegebalken mit den Abmessungen  $L = 2,5$  mm,  $b = 1,5$  mm und  $d = 160$   $\mu$ m wurde mit  $U_A = 1,5$  V bei Raumtemperatur mit verschiedenen Frequenzen angeregt. Obwohl mehr Resonanzen im betrachteten Frequenzbereich vorhanden waren, wurde die Rastermessung nur an den vier ausgeprägtesten vorgenommen, die sich stabil verfolgen ließen. Teile der hier gezeigten Ergebnisse wurden auch in vorhergegangenen Publikationen veröffentlicht. Eine Liste der Publikationen befindet sich am Ende der Arbeit. Die gemessenen Frequenzen sowie die daraus berechneten Faktoren  $F_n$  sind



**Abbildung 5.4: Biegebalken** – Räumliche Verteilung der Auslenkungen eines Langasit-Biegebalkens, Länge  $L = 2,5$  mm, Breite  $b = 1,5$  mm, Dicke  $d \approx 160$   $\mu\text{m}$ . Elektrische Anregung mit (a)  $f_A = 19,9$  kHz, (b)  $f_A = 63,4$  kHz, (c)  $f_A = 88,0$  kHz, (d)  $f_A = 158,4$  kHz,  $U_A = 1,5V_{0p}$ .

in Tab. 5.1 eingetragen. Für einen Balken dieser Abmessungen ergeben sich rechnerisch nach Gl. (2.13) und Gl. (2.15) die in Tab. 5.2 eingetragenen Resonanzfrequenzen. Die Materialparameter für Langasit sind  $\rho = 5,74$  g/cm<sup>3</sup>,  $s_{11} = 87,6 \cdot 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/N,  $c_{55} = 5,25 \cdot 10^{10}$  und  $c_{66} = 4,32 \cdot 10^{10}$  N/m<sup>2</sup> [89].

In Abb. 5.4 a) ist die räumliche Verteilung der Auslenkung des Biegeschwingers bei Anregung mit dem Grundton von 19,9 kHz zu sehen. Die gemessenen Auslenkungen betragen bis zu 4,3 nm. Optisch sowie durch den Vergleich der gemessenen mit der berechneten Frequenz lässt sich diese Schwingung der Grundmode der Biegung gut zuordnen. Die Abweichung der Frequenzen beträgt 7,5%. Begründet werden kann diese Differenz insbesondere durch herstellungsbedingte Asymmetrien der Balken- und Elektrodengeometrien, die in Abb. 2.7 zu erkennen sind, und die Ungenauigkeit der Bestimmung der Dimensionen des Balkens.

**Tabelle 5.1: Langasit-Biegebalken** – Gemessene Resonanzfrequenzen des Biegebalkens.  $L = 2,5$  mm,  $b = 1,5$  mm,  $d = 160$   $\mu$ m.

	Frequenz	$F_n$
$f_1$	19,9 kHz	
$f_2$	63,4 kHz	3,19
$f_3$	88,0 kHz	4,42
$f_4$	158,4 kHz	7,96

In den Graphen (b) bis (d) sind die Oberschwingungen dargestellt. Für Anregungen mit 63,4 kHz lässt sich eine Torsionsschwingung oder eine Überlagerung von Torsions- und Biegeschwingung erkennen. Die Anregungsfrequenz weicht nur 2,7 % von der ersten berechneten Frequenz einer Torsion ab, so dass hier von dieser Schwingungsform ausgegangen werden kann.

Die Auslenkungen variieren in Abhängigkeit von der Position von 0,1 nm bis 2,4 nm. Stellen mit nur sehr gering ausgeprägten Auslenkungen implizieren einen Schwingungsknoten. Bei 88,0 kHz wurde eine weitere Biegeschwingung angeregt mit Auslenkungen bis zu 3,3 nm (Abb. 5.4 c). Keine der berechneten Frequenzen passt zu dieser gemessenen Mode. Die größten Auslenkungen von bis zu 27,2 nm wurden bei einer Frequenz von 158 kHz gemessen (vgl. Abb. 5.4 d). Anhand des Auslenkungsprofils lässt sich eine Torsionsschwingung vermuten. Die Abweichungen der gemessenen von den berechneten Frequenzen lassen sich durch die genannte stark nicht-ideale Form des Balkens erklären, so dass besonders bei höheren Moden nicht mit exakter Übereinstimmung zu rechnen ist. Es ist auch zu beachten, dass die Berechnungsgrundlage (Gl. (2.13)) nur für reine Biegemoden gilt und nicht für Überlagerungen. In einer Arbeit von Tellier *et al.* ist jedoch beschrieben, dass der hier verwendete y-Schnitt nicht geeignet ist, um zu reinen Biegungen angeregt zu werden [48]. Es handelt sich bei diesem Schnitt immer um eine Überlagerung von Biegung und Torsion, so dass die genannte Gleichung nicht vollständig zutreffend sein kann. Geeignete Schnitte zur Erzeugung reiner Biegemoden sind in der genannten Arbeit angegeben.

Neben der optischen Identifizierung und dem Vergleich der Frequenzen können die Moden auch über den Vergleich der  $F_n$  aus Tab. 5.1 zugeordnet werden. Wie in Kap. 2.3.2 erwähnt, sind diese Frequenzverhältnisse insbesondere für die Obertöne häufig passender als die theoretisch berechneten Resonanzfrequenzen. In einer Arbeit von Sanz *et al.* wurden ZnO-Biegebalken sowohl mit einem scannenden Vibrometer vermessen als auch per FEM-Analyse berechnet [21]. Die dort gemessenen Schwingungsformen (Biege- und Torsionsschwingungen)

**Tabelle 5.2: Langasit-Biegebalken** – Berechnete Resonanzfrequenzen für die Biegung und die Torsion eines Biegebalkens.  $L = 2,5 \text{ mm}$ ,  $b = 1,5 \text{ mm}$ ,  $d = 160 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\rho = 5,74 \text{ g/cm}^3$ ,  $s_{11} = 87,6 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{N}$ ,  $c_{55} = 5,25 \cdot 10^{10}$  und  $c_{66} = 4,32 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$ .

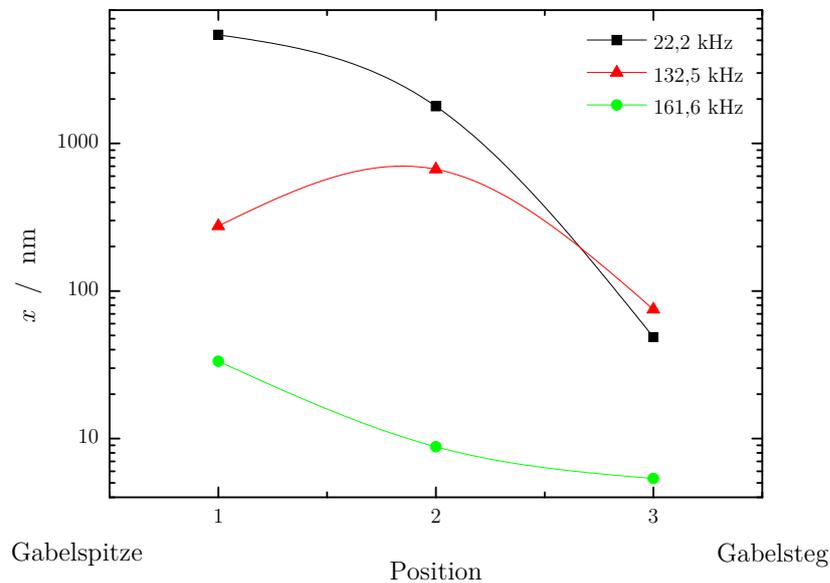
	theor. Biegung	theor. Torsion
$f_1$	18,4 kHz	61,7 kHz
$f_2$	115,6 kHz	
$f_3$	326,1 kHz	

und Resonanzfrequenzen stimmen gut mit den in der hier vorliegenden Arbeit bestimmten überein. Die Autoren fanden  $F_n$  von 3,74 (Torsion), 4,25 (Biegung) und 7,82 (Biegung) für die ersten drei Obertöne. Für die ersten beiden Moden stimmen sowohl  $F_n$  als auch optische Zuordnung gut überein. Lediglich die dritte Oberschwingung in dieser Arbeit lässt sich anhand der hier vorliegenden Daten optisch nicht eindeutig als eine Biegung identifizieren, sondern eher als eine Torsion charakterisieren. Das  $F_n$  stimmt jedoch ebenfalls sehr gut mit dem Wert aus [21] überein.

### 5.2.2 Stimmgabeln

Um verschiedene Schwingungsmoden bestimmen zu können, werden ortsauflösende Messungen der Auslenkung an einer Stimmgabel vorgenommen. Durch die Positionierung des Lasers auf der Außenfläche eines Gabelbeins können, wie bereits beschrieben, nur *In-plane*-Moden betrachtet werden. Die elektrische Anregung erfolgt mit drei verschiedenen Frequenzen, so dass die Grundschwingung (bei ungefähr 22 kHz) und zwei Obertöne angeregt werden.

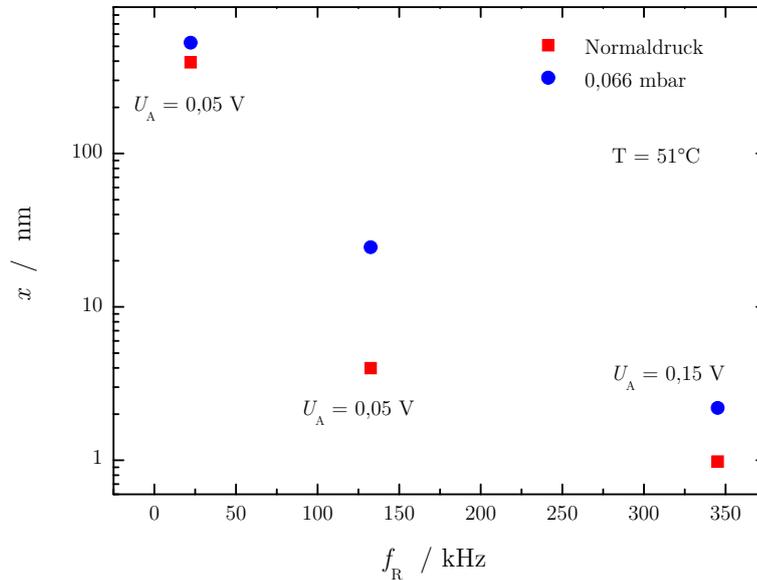
Nach Gl. (2.14) unterscheiden sich die Frequenzen der Grundmode und des ersten Obertons ungefähr um den Faktor  $F_n = 6,3$ , während die des zweiten harmonischen Obertons etwa 17,7 mal größer ist als die Grundfrequenz. In der Literatur sind darüberhinaus viele abweichende experimentell bestimmte Werte für diese Faktoren (auch für weitere Schwingungsmoden, abgesehen von den reinen symmetrischen Biegemoden) zu finden. Eine eindeutige Bestimmung einer bestimmten Mode ist auf diesem Wege also nicht möglich, insbesondere, da die genauen Resonanzfrequenzen auch von der Geometrie der Elektroden und des Gabelstegs sowie dem Kristallschnitt abhängen. Bei der hier verwendeten Methode zur Datenauswertung ist nur eine Darstellung der Absolutwerte der Auslenkung in Richtung des Laserstrahls realisiert; Informationen über die zeitaufgelöste Schwingung sind nicht enthalten. Weiterhin ähneln sich die ein-



**Abbildung 5.5: Langasit-Stimmgabel** – Auslenkungen einer Langasit-Stimmgabel bei Anregung mit drei Frequenzen, Anregungsspannung 1,5 V.

zelenen Moden zum Teil stark und aufgrund der geringen Abmessungen kann nicht präzise zwischen einer Torsionsschwingung und einer Biegeschwingung unterschieden werden. Dazu wären weitere Messungen an mehr Positionen auf der Gabel sowie Messungen auf den Seitenflächen notwendig. Darüberhinaus sind auch Kombinationen aus den beiden Schwingungsformen möglich (vgl. Kap. 2.3.2). Trotzdem soll hier eine Zuordnung zu den wahrscheinlichen Moden stattfinden, soweit dies möglich ist.

Wie in Abb. 5.5 zu sehen, variiert die Auslenkung der Stimmgabel in Abhängigkeit von der Position auf dem Gabelbein und der Anregungsfrequenz. Für die Grundschwingung bei 22 kHz ist die Auslenkung nahe der Gabelspitze mit 5445 nm am größten und nimmt in Richtung des Stegs bis auf 49 nm ab. Dies deutet auf eine Biegeschwingung hin. Dieser Auslenkungsverlauf deckt sich annähernd mit den Erwartungen für die Grundmode einer Stimmgabel, wie sie in der Literatur zu finden ist (vgl. Abb. 2.9 a). Jedoch stimmt das Verhältnis von der Auslenkung in der Mitte und der an der Gabelspitze nicht ganz mit dem erwarteten Verlauf der Grundmode überein. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Stimmgabel nicht exakt orthogonal zum Laserstrahl ausgerichtet wurde und sich der Laserspot nicht genau in der Mitte des Beins befand.



**Abbildung 5.6: Langasit-Stimmgabel** – Auslenkungen einer Langasit-Stimmgabel bei Luftdruck und bei 0,066 mbar.

Für die Obertöne ergeben sich andere Schwingungscharakteristika. Die nächste messbare Schwingung wurde für eine Anregungsfrequenz von 133 kHz gefunden. Die Mode weist eine maximale Auslenkung von 669 nm bei der zweiten Messposition in der Mitte des Beins auf. Die Auslenkung nimmt zur Spitze hin auf 276 nm und in Richtung des Stegs auf 75 nm ab. Es ist hier an der Spitze ein Schwingungsknoten zu vermuten. Dies kann sowohl auf den ersten symmetrischen Oberton als auch auf eine der asymmetrischen Moden hinweisen. Die Resonanzfrequenz der gemessenen Schwingung ist 6,0 mal höher als die des Grundtons, was in etwa dem berechneten  $F_n$  entspricht. In der Literatur werden  $F_n$  von 6,1 für den ersten symmetrischen Oberton angegeben, während die erste asymmetrische Mode Faktoren zum Grundton von 3,3 aufweist und für die zweite ein Faktor von 9,5 bestimmt wurde [57]. Somit wird hier die symmetrische Mode angenommen (Abb. 2.9 b).

Eine weitere Resonanz wurde bei 162 kHz beobachtet. An der Gabelspitze ist kein Schwingungsknoten zu identifizieren. Die Auslenkungen sind insgesamt deutlich kleiner als bei den anderen beiden Moden (5 bis 33 nm) und deuten somit eher auf eine Torsionsschwingung hin. Die in der Literatur angegebenen  $F_n$  für symmetrische und asymmetrische Biegemoden weichen deutlich von

**Tabelle 5.3: Langasit-Stimmgabel** – Abhängigkeit der Resonanzfrequenz vom Luftdruck

Anregungsfrequenz / kHz	Auslenkung x / nm		Zunahme / %	$x_{0,066}/x_{\text{normal}}$ -
	Normaldruck	0,066 mbar		
22,3	392,3	526,9	34,3	1,34
132,6	4,0	24,5	515,3	6,15
345,2	1,0	2,2	123,5	2,23

dem hier vorliegenden Wert 7,4 ab. Auch dies spricht für eine Torsionsmode.

Die Auslenkungen bei den Obertönen sind insgesamt deutlich geringer, worin sich die zuvor erwähnte Modenselektion durch die Geometrien der Stimmgabel und der Elektroden widerspiegelt.

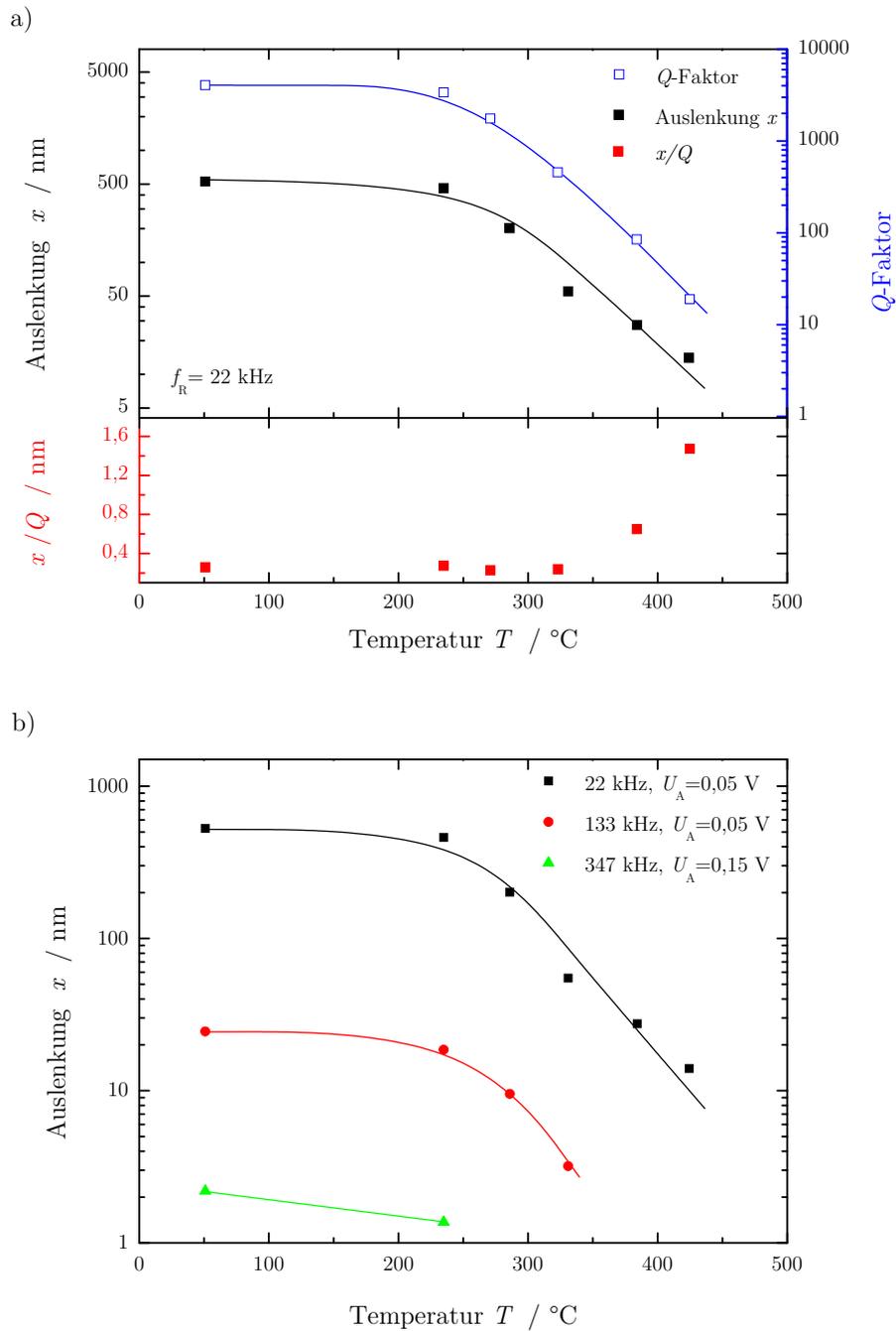
### Messungen in Abhängigkeit vom Luftdruck

Der Einfluss der Dämpfung auf die mechanische Auslenkung durch die umgebende Atmosphäre wurde an einer Stimmgabel bei verringertem Atmosphärendruck gemessen. Die Ergebnisse für drei verschiedene Anregungsfrequenzen (22 kHz, 133 kHz und 345 kHz) wurden mit Messdaten bei normalem Luftdruck verglichen (s. Abb. 5.6). Aufgrund des geringeren Umgebungsdrucks wird die Dämpfung auf die Stimmgabel im Vakuum verringert, was zu einer Erhöhung der Auslenkung führt. In Tab. 5.3 sind die Auslenkungen und die prozentuale Änderung mit dem Umgebungsdruck zu sehen. Die höchste Zunahme der Auslenkung von 515 % ist bei 133 kHz zu messen. Bei der Grundschwingung bei 22 kHz beträgt die druckbedingte Erhöhung der Auslenkung jedoch nur 34 %. Bei 345 kHz sind die Auslenkungen insgesamt gering ausgeprägt, so dass hier mit höherer Anregungsspannung von 0,15 V angeregt wurde, um die Auslenkung auflösen zu können. Die Zunahme mit verringerter Dämpfung beträgt dennoch 123 %. Zu beachten ist auch, dass nicht nur die Dämpfung vom Luftdruck abhängt, sondern durch die sich verändernde Masse der umgebenden Luft auch in geringem Maße die Resonanzfrequenz. In [147] wurde diese Frequenzänderung für Quarz-Stimmgabeln eingehend betrachtet. Die Autoren fanden ein  $\Delta f/f_0$  von ca. 3 bis 260 ppm im Bereich von 0,01 bis 0,9 bar Luftdruck. Solche Änderungen sind deutlich unterhalb der Frequenzauflösung einer Vibrometermessung bei Messungen im Kilohertzbereich und somit vernachlässigbar.

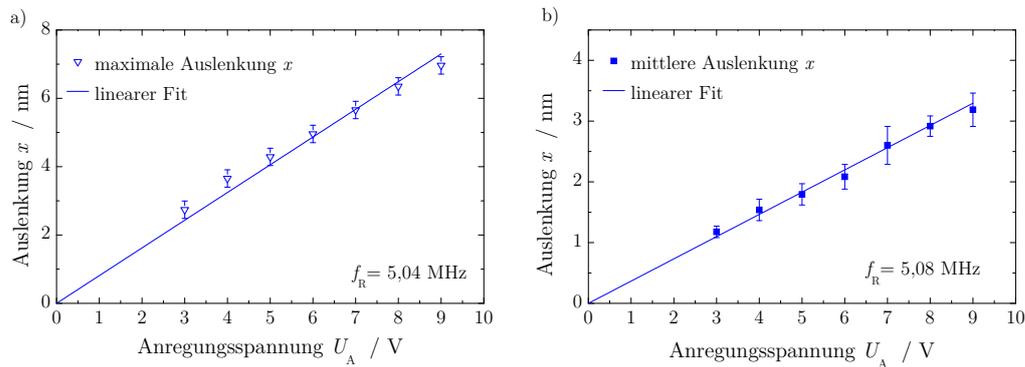
### Hochtemperatur-Messungen

Die Temperaturabhängigkeiten der mechanischen Auslenkung wurde bei Temperaturen bis zu 425 °C bestimmt. Die Position des Laserspots entspricht dabei Position 1 aus Abb. 5.5. Parallel wurden Impedanzspektren aufgenommen, um zusätzlich den  $Q$ -Faktor zu bestimmen. Die Ergebnisse für den Grundton sind in Abb. 5.7 a) dargestellt. Mit steigender Temperatur nimmt die Auslenkung von 527 bis auf 14 nm ab. Der  $Q$ -Faktor zeigt einen vergleichbaren Temperaturverlauf (Abb. 5.7 b). Wie in Kap. 2.4.4 beschrieben, wird die Güte proportional zur Auslenkung angenommen. Dieser Zusammenhang wird auch in [52] für Stimmgabeln aus dem Modell des harmonischen Oszillators berechnet. Da sowohl die Güte als auch die Auslenkungen abhängig von der Dämpfung des Materials sind, decken sich die Ergebnisse also mit den Erwartungen. Im unteren Teil von Abb. 5.7 a) ist das Verhältnis  $x/Q$  dargestellt. Für Temperaturen unterhalb 350 °C ergibt sich ein annähernd konstanter Proportionalitätsfaktor. Für höhere Temperaturen weichen die Faktoren ab. Die gemessenen Spektren weisen bei höheren Temperaturen vermehrt Nebenmoden auf, die zu abweichenden Ergebnissen des  $Q$ -Faktors führen können. Die berechneten  $Q$ -Faktoren haben zu geringe Werte, was die Zunahme des Verhältnisses  $x/Q$  erklären kann.

Für die Obertöne sind ebenfalls die Auslenkungscharakteristika bei hohen Temperaturen bestimmt worden und in Abb. 5.7 b) dargestellt. Der für den Grundton festgestellte Trend der Temperaturabhängigkeit bleibt auch für die beiden Obertöne bestehen. Aufgrund des steigenden Rauschpegels mit steigender Temperatur lassen sich die vergleichsweise geringen Auslenkungen nur bis 331 °C für 133 kHz und bis 235 °C für 347 kHz auflösen. Dennoch ist hier zu beobachten, dass trotz relativ geringer Anregung mit nur 50 bzw. 150 mV Auslenkungen bei hohen Temperaturen für mehrere Oberschwingungen messbar sind.



**Abbildung 5.7: Langasit-Stimmgabel** – a) Auslenkungen (linke Ordinate) und  $Q$ -Faktor (rechte Ordinate) des Grundtons einer Langasit-Stimmgabel bei Temperaturen bis  $425$  °C und  $10^{-3}$  bar sowie das Verhältnis  $Q/x$  (unteres Teildiagramm). b) Auslenkungen des Grundtons und zweier Obertöne,  $U_A = 0,05 - 0,15$  V.

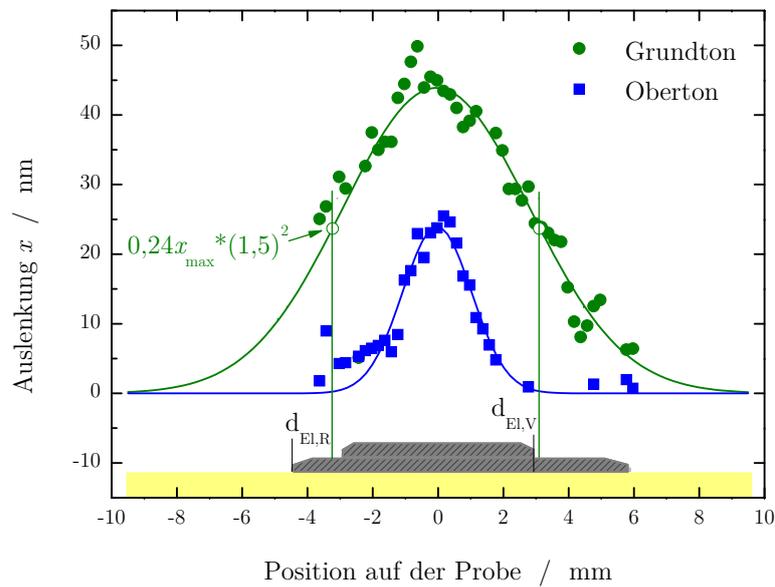


**Abbildung 5.8: Abhängigkeit von der Anregungsspannung** – Auslenkung von 5 MHz-Langasit-Scherschwingern in Abhängigkeit von der Anregungsspannung  $U_A$ . Links: Resonator mit  $f_R = 5,04$  MHz, rechts: Resonator mit  $f_R = 5,08$  MHz.

### 5.2.3 Scherschwinger

Mit dem Vibrometersystem wurden verschiedene Langasit-Resonatoren hinsichtlich ihrer Schwingungsprofile und der Abhängigkeiten von der Anregungsspannung, der Temperatur und den Elektrodengeometrien untersucht. Teile der hier dargestellten Ergebnisse wurden auch an anderer Stelle veröffentlicht, u. a. [148, 149].

Der in Kap. 2.4.4 dargelegte lineare Zusammenhang zwischen der mechanischen Auslenkung und der Anregungsspannung wurde anhand von Messungen an 5 MHz-Langasit-Scherschwingern verifiziert. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur mit Anregungsspannungen von 3 bis 9 V durchgeführt und die Messwerte mit einem digitalen Oszilloskop aufgenommen. In Abb. 5.8 sind die Ergebnisse dargestellt. Abbildungsteil a) zeigt die maximalen Auslenkungen eines Resonators mit 5,04 MHz. Ermittelt wurden diese Daten durch das Ablesen eines digitalen Oszilloskops, wobei jeweils der größte Wert der streuenden Auslenkungen aufgenommen wurde. Die Fehler wurden anhand von Ableseungenauigkeiten abgeschätzt. Die Daten wurden mit einer linearen Funktion durch den Ursprung gefittet und es zeigt sich, dass die Fitgerade nicht innerhalb der Fehlertoleranzen liegt. Begründet werden kann dies dadurch, dass hier nur die größten Amplituden ermittelt wurden und Daten mit geringeren Werten ebenfalls auftreten. In Abbildungsteil b) sind die Auslenkungen eines weiteren Resonators (5,08 MHz) dargestellt. Hier wurden jeweils die maximalen und minimalen Auslenkungen der streuenden Daten abgelesen und der sich daraus ergebende Mittelwert (■) bestimmt. Die minimalen und maximalen



**Abbildung 5.9: Amplitudenverteilung** – Amplitudenverteilung eines Scherschwingers (Design 1 ohne  $\text{CeO}_{2-x}$ ), bei Raumtemperatur angeregt im Grundton (2,21 MHz) und dem ersten Oberton (6,63 MHz). Die Anregungsspannung betrug 1 V für den Grundton und 2,5 V für den Oberton. Die Schrittweiten der linearen Abtastung betragen  $250 \mu\text{m}$ .

Auslenkungen sind hier als Fehlerbalken dargestellt. Der lineare Fit der Daten der mittleren Auslenkung mit einer Ursprungsgeraden zeigt eine gute Übereinstimmung und bekräftigt somit den angenommenen linearen Zusammenhang zwischen Anregungsspannung und Auslenkung.

Bei Raumtemperatur und unter Luftatmosphäre wurden die Schwingungsprofile eines Resonators mit Design 1 (ohne  $\text{CeO}_{2-x}$ ) mittels linearer Abtastung an 50 Positionen gemessen. Durch Anregung mit den Frequenzen des Grundtons bei 2,21 MHz und des ersten Obertons ( $n = 3$ ) bei 6,63 MHz wurden die in Abb. 5.9 gezeigten Schwingungsprofile ermittelt. Ebenfalls dargestellt ist die an die Messdaten gefittete Gauß-Funktion. Aus den Betrachtungen in Kap. 2.3.3 ergibt sich als Randbedingung für den Fit eine verschwindende Amplitude  $x = 0$  am Rand des Resonators. Eine Betrachtung der Abweichung der Daten von der angenommenen Gauß-Funktion wurde hier mit dem statistischen Signifikanztest nach der Shapiro-Wilk-Methode mit *OriginPro 8* (*OriginLab Corporation*) vorgenommen und ergibt eine Normalverteilung der Ab-

weichung der Messpunkte vom Gauß-Fit für den Grundton und den Oberton. Die Streuung der Daten um die Gauß-Verteilung ist somit statistischer Natur und bekräftigt die angenommene Verteilungsfunktion. Die Positionen der beiden Elektroden auf dem Resonator sind schematisch als graue, schraffierte Balken eingefügt. Der einfarbige gelbe Balken entspricht dem Resonatordurchmesser. Da die Messpunkte mit dem Vibrometer über die gesamte Fläche der größeren Elektrode aufgenommen wurden, legen diese die Position der großen Elektrode im Graphen fest. Die Position der kleinen Elektrode im Graphen ist hier anhand des Maximums der Gauß-Funktion und den an der Probe gemessenen Abständen festgelegt worden. Aufgrund des Herstellungsverfahrens ist die kleinere Elektrode nicht exakt über dem Zentrum der großen Elektrode platziert, was zu einer Verschiebung des Gauß-Profiles führt. Der Versatz der großen Elektrode relativ zum Mittelpunkt der kleinen Elektrode beträgt 0,93 mm (vgl. Abb. 4.8 a). Laut Mecea *et al.* können jedoch auch Inhomogenitäten der Resonatordicke zu einem asymmetrischen Schwingungsprofil und einer Abweichung des Schwingungsmaximums vom Elektrodenmittelpunkt führen [66]. Solche Inhomogenitäten können zum Beispiel eine leichte Keilform oder eine Bikonvexität mit einem Maximum außerhalb der Resonatormitte sein.

Die in Abb. 5.9 dargestellten Schwingungsprofile für Grund- und Oberton unterscheiden sich deutlich voneinander. Der Grundton weist dabei einen deutlich breiteren Verlauf auf als der Oberton, mit Halbwertsbreiten der Gauß-Fits von  $(6,75 \pm 0,14)$  mm für den Grundton und  $(2,49 \pm 0,06)$  mm für den Oberton. Dieses Verhalten ist durch das verbesserte *Energy Trapping* bei höheren harmonischen Schwingungen begründet und entspricht somit den Erwartungen (vgl. Kap. 2.3.3). Entsprechende experimentelle Ergebnisse wurden ebenfalls bei [62, 150] beobachtet. In der Praxis wird teilweise der Oberton statt des Grundtons als Messreferenz genutzt [151]. Die insgesamt geringere Amplitude wird durch das erhöhte *Energy Trapping* ausgeglichen, da die Fehler durch die Randsensitivität geringer sind. Daher müssen die Unterschiede in den Schwingungsprofilen von Grund- und Oberton bei der Bestimmung der Masseempfindlichkeit eines Resonators berücksichtigt werden, wenn dieser bei einem Oberton betrieben wird.

Die gemessenen maximalen Auslenkungsamplituden betragen 44 nm für den Grundton und 24 nm für den Oberton bei je 1 und 2,5 V Anregung. Wie in Kap. 2.4.4 beschrieben und durch die in Abb. 5.8 gezeigten Messungen bestätigt, ist die Amplitude proportional zur Anregungsspannung. Für eine bessere Vergleichbarkeit wird hier daher die Amplitude für den Oberton bei einer Anregung mit 1 V zu 9,6 nm umgerechnet. Für die beiden Schwingungsmoden wurden die Resonanzspektren in einem schmalen Frequenzbereich um die Re-

sonanz mit dem in Kap. 4.3 beschriebenen Verfahren aufgenommen und die  $Q$ -Faktoren gemäß Gl. (2.12) bestimmt. Es ergeben sich  $Q$ -Faktoren von etwa 24500 für den Grund- und 9700 für den Oberton. In der Literatur sind einige Werte für Auslenkungen des Grundtons von Quarz-Resonatoren veröffentlicht. So wurde von Kanazawa *et al.* eine theoretische maximale Amplitude von etwa 130 nm für einen unbeladenen 5 MHz-Resonator bei einer Anregung mit 1 V ermittelt [111]. Andere fanden mit verschiedenen experimentellen Methoden Werte im Bereich 30 bis 50 nm [16, 59]. In [15] wurde eine Auslenkung von ungefähr 45 nm bei einer vergleichbaren Anregung mit etwa 1 V bestimmt. Direkt vergleichbar sind diese Werte nicht, da es sich um ein anderes Material und um Resonatoren mit unterschiedlicher Geometrie handelt. Dennoch liegen die gemessenen Amplituden in derselben Größenordnung.

Mit der theoretischen Betrachtung von Johannsmann *et al.* [15] können die Materialparameter des Langasit berücksichtigt werden. Gemäß Gl. (2.34) ergibt sich eine Proportionalität

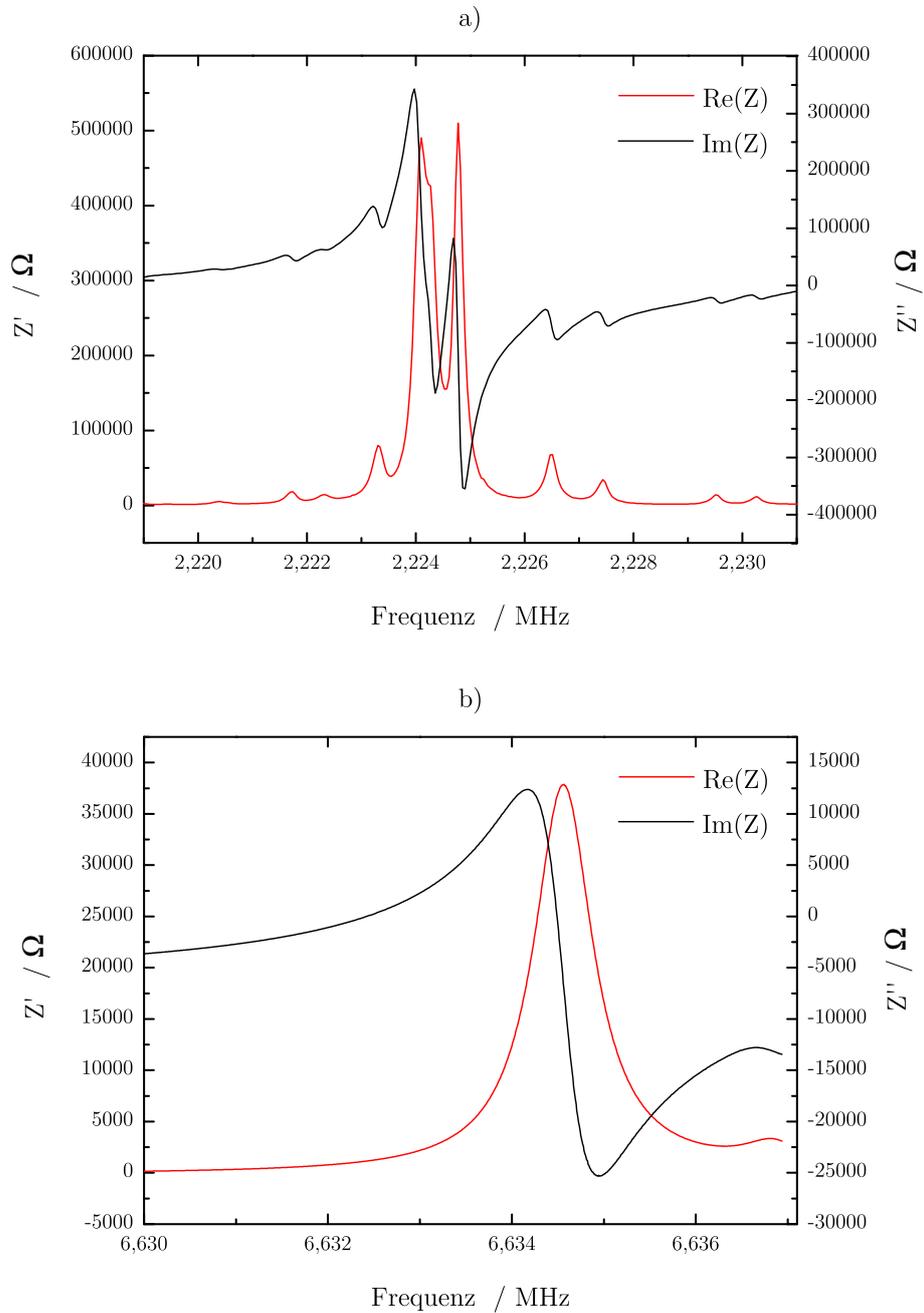
$$x_n \propto \frac{1}{n^2} Q_n \cdot U_{A,n}.$$

Daraus lässt sich das von der Anregungsspannung und dem  $Q$ -Faktor unabhängige Verhältnis der Auslenkungen von Grund- und Oberton

$$\frac{x_1}{x_3} = 9$$

ermitteln.

Durch Einsetzen der entsprechenden Werte erhält man hier jedoch  $x_1/x_3 \approx 2$ . Die große Abweichung vom erwarteten Faktor lässt vermuten, dass die gemessenen Auslenkungen für den Grundton bei dem gegebenen hohen  $Q$ -Faktor zu klein ausfallen. Eine Begründung dafür kann sein, dass ein Teil der Energie der Schwingung anderweitig umgesetzt worden ist. Betrachtet man die Resonanzspektren von Grund- und Oberton in Abb. 5.10, so ist für den Grundton eine deutliche Nebenmode zu erkennen. Im Vergleich dazu zeigt die Impedanz des Obertons einen glatten Verlauf und keine Nebenmoden. Das Vorhandensein von Nebenmoden kann ein Hinweis darauf sein, dass nicht die gesamte Schwingungsenergie in die gemessene Auslenkung eingeht, sondern ein Teil für die zusätzliche Mode umgesetzt wird. Des Weiteren ist zu beachten, dass der  $Q$ -Faktor und die mechanische Auslenkung mit zwei verschiedenen Verfahren bei jeweils unterschiedlichen Anregungsspannungen ermittelt wurden. Der  $Q$ -Faktor weist, wie die Resonanzfrequenz (vgl. Kap. 4.2), bei hohen Anregungsspannungen eine Abhängigkeit von dieser auf. Unter anderem in [138, 152, 153]

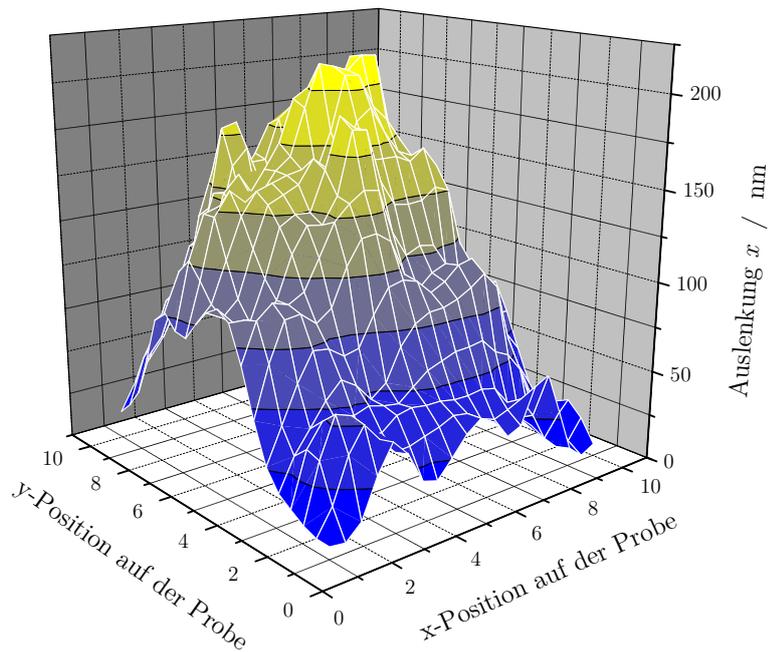


**Abbildung 5.10: Resonanzspektren** – Real- und Imaginärteile der Impedanz des Scherschwingers (Design 1 ohne  $\text{CeO}_{2-x}$ ) bei Frequenzen in der Umgebung der Resonanz des a) Grundtons und b) Obertons.

wurde dieser Zusammenhang für den Grundton bei Dehnungsschwingungen piezoelektrischer Keramiken beschrieben. Es zeigte sich dort eine Abnahme des  $Q$ -Faktors mit zunehmender elektrischer Anregung. Hier wurde gezeigt, dass demgegenüber die mechanische Auslenkung bis zu 9 V einen linearen Verlauf mit der Anregungsspannung aufweist. Somit könnte der hier verwendete  $Q$ -Faktor gegenüber dem, der bei der Messung der Auslenkung tatsächlich vorlag, zu groß sein. Ob dieser Zusammenhang auch für Oberschwingungen gilt, ist nicht bekannt.

Neben der Betrachtung der maximalen Auslenkungen sollen hier auch die Breiten der Schwingungsprofile mit Literaturangaben in Bezug gesetzt werden. Martin und Hager [13] ermittelten den Zusammenhang der maximalen Sensitivität im Verhältnis zur Sensitivität am Elektrodenrand zu  $S_{r_e} = 0,06 S_{\max}$ . Daraus folgt für die Auslenkung  $x_{r_e} = 0,24 x_{\max}$ . Aus der maximalen Amplitude lässt sich demnach ein theoretisch zu erwartender Elektrodendurchmesser ermitteln. Hier ist zu beachten, dass der in der Literatur angegebene Faktor für Quarz-Resonatoren mit AT-Schnitt bestimmt wurde. Wie in Kap. 2.3.3 beschrieben, ist das *Energy Trapping* und somit auch die Breite des Schwingungsprofils quadratisch abhängig vom Kopplungskoeffizienten. Da der Langasit im Vergleich zu AT-Quarz einen 1,5-fach höheren Koeffizienten besitzt [89, 154, 155], sollte dieser hier berücksichtigt werden. Daher sind in Abb. 5.9 die Elektrodenränder, die sich aus der maximalen Amplitude mit  $x_{r_e} = 0,24 x_{\max} \cdot 1,5^2$  ergeben, in das Diagramm eingetragen. Es ergibt sich eine nur geringe Abweichung des so berechneten Elektrodendurchmessers von dem tatsächlichen. Diese Abweichungen können durch die Messungenauigkeiten der Auslenkungsbestimmung mit dem Vibrometer oder durch Ungenauigkeiten in der Positionsbestimmung der hier abgeschiedenen Elektroden begründet sein. Auf der anderen Seite wurde der Wert in der angegebenen Literatur mit einem Messverfahren bestimmt, das es erlaubt, auch über den Elektrodenrand hinaus zu messen und so den Gauß-Fit im Randbereich zu verbessern. Die in dieser Arbeit verwendeten Messdaten wurden nur im Bereich der Elektrode auf der Rückseite des Resonators aufgenommen. Daher kann für den Fit nur die Annahme von verschwindender Auslenkung am Resonatorrand getroffen werden. Es muss noch hinzugefügt werden, dass das von Martin und Hager benutzte Verfahren nicht berührungslos arbeitete. Die Daten wurden durch direktes Aufsetzen eines dünnen Wolfram-Drahtes auf die Oberfläche der Probe erstellt. Dies kann zu einer durch den Draht induzierten Spannung im Material führen, die das Ergebnis verfälscht [3].

Abb. 5.11 zeigt ein bei Raumtemperatur gemessenes Schwingungsprofil des Resonators über den gesamten Elektrodenbereich in 3D-Darstellung. Der glo-



**Abbildung 5.11: Amplitudenverteilung** – Amplitudenverteilung eines Scherschwingers (Design 1, mit  $\text{CeO}_{2-x}$ ), bei Raumtemperatur angeregt im Grundton (2,2 MHz) aus einer Rastermessung mit je 10 Messungen an  $10 \times 10$  Messpositionen. Die Anregungsspannung betrug 9 V.

ckenförmige Verlauf ist anhand der gemessenen Daten deutlich zu erkennen. Die größte Auslenkung beträgt etwa 210 nm bei einer Anregungsspannung von 9 V. Für eine Anregungsspannung von 1 V ergibt sich eine mechanische Auslenkung von 23,3 nm. Vergleicht man diesen Wert mit dem Ergebnis aus der vorigen Messung (43,9 nm), so ergibt sich eine Abnahme der Auslenkung um ungefähr den Faktor zwei. Hier ist zu beachten, dass sich bei der gezeigten Rastermessung eine zusätzliche Ceroxid-Schicht auf der Probe befand. Der Durchmesser der Schicht überragte dabei den der Elektrode. Die zusätzliche Masse der Schicht sowie die verschiedene Masseverteilung auf dem Resonator kann zu einer geringen Änderung des  $Q$ -Faktors führen. Darüber hinaus wurde bei dieser Messung die Probe nicht vollständig im gesamten Randbereich eingeklemmt, sondern nur mit zwei Metallstreifen kontaktiert, um eine möglichst große Fläche für das Raster frei zu lassen. Der obere Metallstreifen stand unter mechanischer Spannung und diente somit der Halterung der Probe. Auch die Halterung hat einen Einfluss auf den  $Q$ -Faktor. Dieser wurde hier zu etwa 17500 bestimmt und ist demnach um etwa den Faktor 1,4 verringert. Weitere Abweichungen können auch durch die genannten Nebenmoden verur-

sacht werden, die auch bei dem beschichteten Resonator im Resonanzspektrum auftreten, jedoch in leicht veränderter Form.

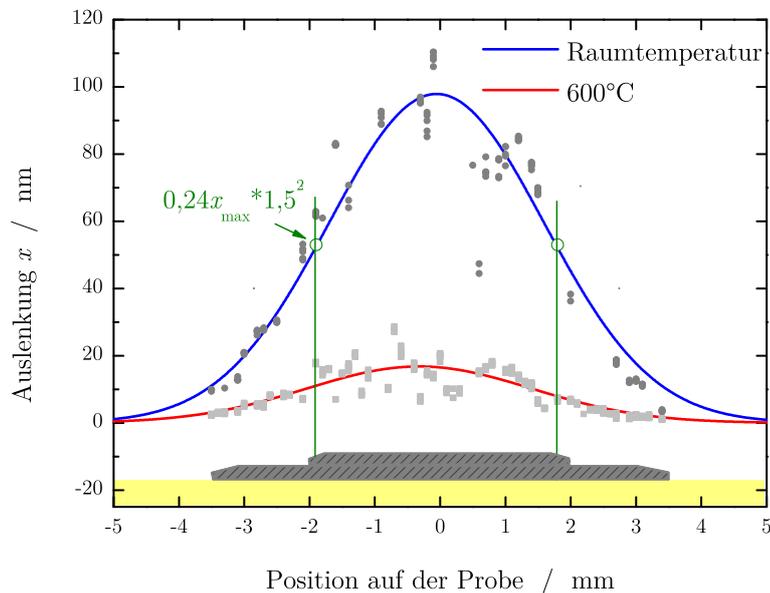
### Einfluss der Temperatur

Ein Resonator mit Design 3 wird bei normalem Luftdruck hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit des Schwingungsprofils untersucht. In Abb. 5.12 sind die Messdaten sowie die Gauß-Fitfunktionen von Messungen bei Raumtemperatur und bei 600 °C dargestellt. Die als Balken skizzierten Durchmesser von Resonator und Elektroden wurden anhand der Messpositionen auf der Probe sowie der maximalen Amplitude des Fits festgelegt. Die Abnahme der Amplitude mit Zunahme der Temperatur ist deutlich zu erkennen. Die maximale Auslenkung bei Raumtemperatur beträgt 98 nm und nimmt um den Faktor 5,8 auf 17 nm bei 600 °C ab. Simultane Messungen der Impedanz ergeben ebenfalls eine Zunahme der Verluste mit der Temperatur. Der  $Q$ -Faktor verringert sich von 15150 auf 830 bei 600 °C. Durch die erhöhte Dämpfung bei höheren Temperaturen nimmt der  $Q$ -Faktor piezoelektrischer Materialien stark ab. Dieses Resultat bestätigt die Ergebnisse, die mit dem Vibrometer ermittelt wurden.

Wie im vorigen Abschnitt für Stimmgabeln beschrieben (S. 106), wirkt sich die erhöhte Leitfähigkeit auf die Auslenkung anders aus als auf den  $Q$ -Faktor. Daher ist Gl. (2.34) bei hohen Temperaturen vermeintlich nicht anwendbar. Anderenfalls sollte sich ein konstantes Verhältnis  $x/Q$  ergeben. Dies ist hier jedoch nicht der Fall; für Raumtemperatur ist  $x/Q = 0,0065$  und für 600 °C gilt  $x/Q = 0,0205$ . Dennoch müssen auch weitere Einflüsse berücksichtigt werden. So zeigen sich bei Betrachtung der Resonanzspektren, die zur Ermittlung der  $Q$ -Faktoren genutzt wurden, auch hier für die Raumtemperaturmessung einige Nebenmoden, die für eine verringerte Umsetzung der Energie in mechanische Auslenkung bei der betrachteten Frequenz verantwortlich sein könnten. Jedoch trifft dies auch für das Spektrum bei 600 °C zu. Auch die bereits beschriebene Abhängigkeit des  $Q$ -Faktors von der Anregungsspannung kann zu einem fehlerhaften  $x/Q$ -Verhältnis führen.

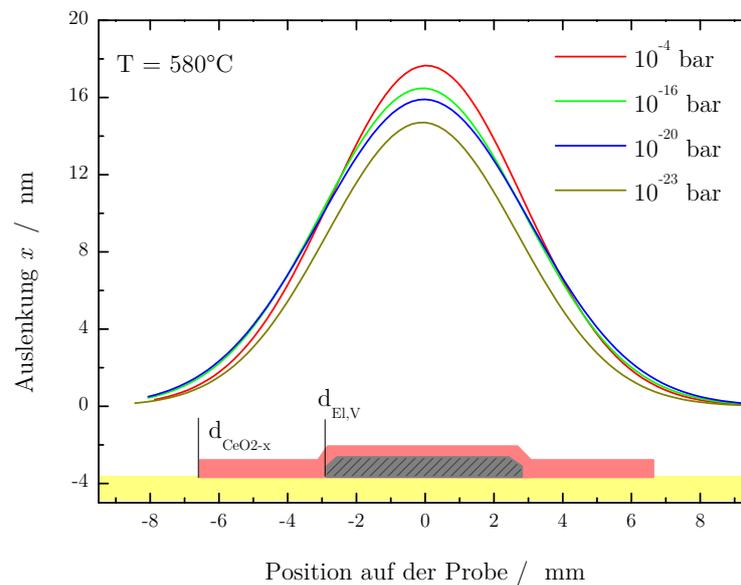
In Abb. 5.12 sind weiterhin die Elektrodenränder dargestellt, die sich aus der maximalen Amplitude und dem Zusammenhang  $x_{r_e}/x_{\max} = 0,24 \cdot 1,5^2$  ergeben. Auch für diesen Resonator (Design 3) ist eine gute Übereinstimmung mit der tatsächlichen Elektrode zu erkennen. Der berechnete Elektrodendurchmesser ist etwas geringer als der wahre Durchmesser der Elektrode.

Im Vergleich dazu ist der berechnete Durchmesser des Resonators mit Design 1 größer als der tatsächliche Durchmesser der Elektrode. Dies deutet darauf hin,



**Abbildung 5.12: Amplitudenverteilung** – Amplitudenverteilung eines Resonators mit Design 3 in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Schrittweite der Messpunkte beträgt  $100\ \mu\text{m}$  bei einer elektrischen Anregung im Grundton mit  $4,5\ \text{V}$ .

dass für das Design 3 ein besseres *Energy Trapping* verglichen mit Design 1 vorliegt. Eine Begründung dafür ist in den unterschiedlichen Geometrien der beiden Resonatoren zu finden. Nach [156] wird das *Energy Trapping* mit zunehmendem Verhältnis des Resonatordurchmessers  $d_{\text{Res}}$  zur Resonatordicke  $h_{\text{Res}}$  besser. Das  $d_{\text{Res}}/h_{\text{Res}}$ -Verhältnis ist bei Design 3 mit einem Wert von 38,5 größer als bei Design 1 mit 31,7 und bestätigt dies somit (vgl. Tab. 4.2 auf S. 85). Weiterhin ist die Elektrodendicke im Verhältnis zum Resonatordurchmesser und zur Resonatordicke bei Design 3 größer, was ebenfalls das *Energy Trapping* begünstigt. In [136] wurde die Breite des Schwingungsprofils in Abhängigkeit vom Krümmungsradius betrachtet. Es ergab sich ein breiteres Profil mit zunehmendem Radius. Der Krümmungsradius ist eine Folge des Herstellungsprozesses, bei dem im Randbereich mehr Material abgetragen wird als in der Resonatormitte. Da der Resonator mit Design 1 einen größeren Durchmesser hat, kann hier angenommen werden, dass der Krümmungsradius größer ausfällt und daraus folgend das Schwingungsprofil breiter ist. Aus den Ergebnissen wird hier deutlich, wie wichtig eine konkrete Kenntnis der Geometrien von Resonatoren ist. Insbesondere der stark vom Herstellungsprozess beein-



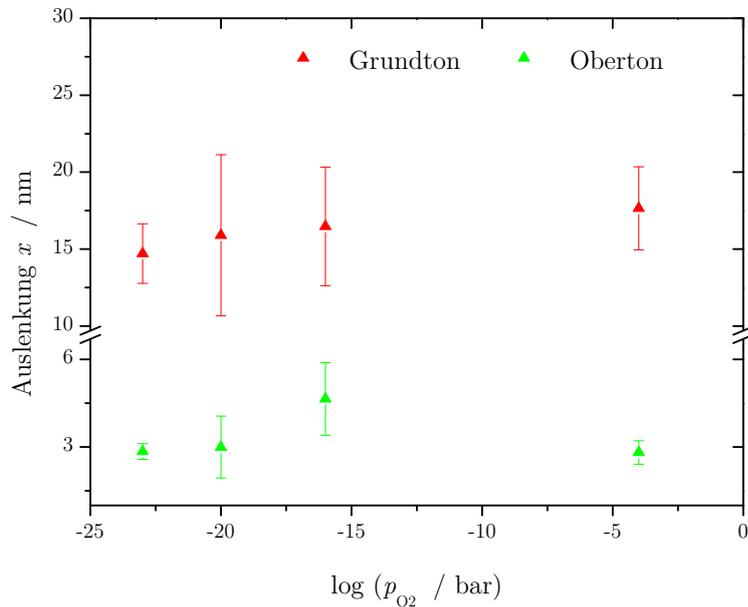
**Abbildung 5.13: Variation des Elektrodendurchmessers** – Amplitudenverteilung eines Resonators mit Sensorschicht (Design 1 mit  $\text{CeO}_{2-x}$ ) angeregt mit 4,5 V in der Grundfrequenz in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck. Die Temperatur betrug  $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

flusste Krümmungsradius wirkt sich auf das Schwingungsverhalten aus und muss daher berücksichtigt werden.

### Einfluss des Elektrodendurchmessers

Der Einfluss des Elektrodendurchmessers auf das Schwingungsprofil wurde wie in Kap. 4.1 beschrieben mit einem Resonator in Design 1 mit einer Ceroxid-Schicht bei  $580\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Die Probe wurde mit der Grundfrequenz bei einer Anregungsspannung von 4,5 V angeregt. In Abb. 5.13 sind die Gauß-Fits der Auslenkungen des Resonators in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck ( $p_{\text{O}_2}$ ) dargestellt. Die Abmessungen von Resonator (gelber unterer Rand), kleiner Elektrode (grau schraffiert) und Sensorschicht (rot) sind schematisch eingezeichnet.

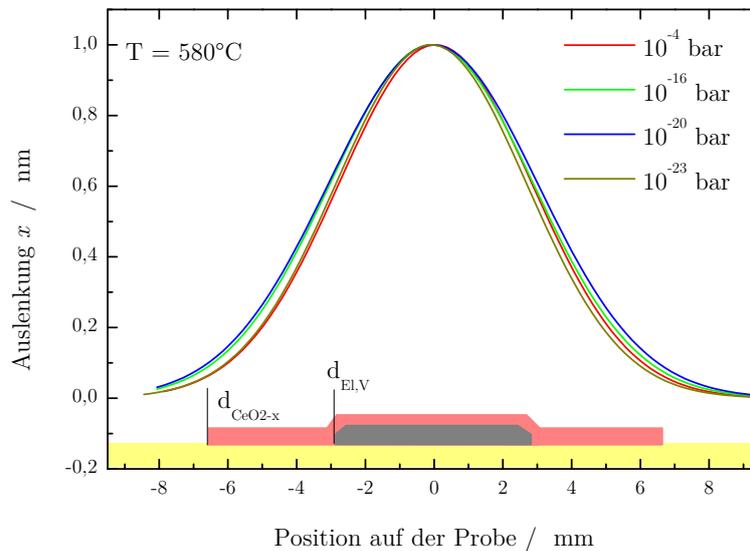
Mit sinkendem  $p_{\text{O}_2}$  vergrößert sich der effektive Elektrodendurchmesser und das Schwingungsprofil wird breiter. Die Amplitude der Auslenkung weist ebenfalls eine Abhängigkeit vom Partialdruck auf. Durch die Vergrößerung der Elek-



**Abbildung 5.14: Variation des Elektrodendurchmessers** – Maximale Auslenkungen des Resonators in der Grundmode und für den ersten Oberton in Abhängigkeit vom  $p_{\text{O}_2}$  bei  $T = 580^\circ\text{C}$ , ermittelt durch Fitten der Daten mit einer Gauß-Verteilung.

trodenfläche wird das *Energy Trapping* schlechter und weniger Energie wird in die Mitte der Elektrode konzentriert, was zu einer geringeren Auslenkung führt. Dieser Zusammenhang wurde, soweit bekannt, bisher nicht ermittelt und eine direkte Abhängigkeit der Auslenkungsamplitude vom *Energy Trapping* weder experimentell noch theoretisch vorgestellt. Vergleichbare Schwingungsprofile wurden häufig durch das Aufbringen von Masse bestimmt. Eine von der Massebeladung unabhängige Veränderung der Amplitude konnte somit nicht ermittelt werden.

In Abb. 5.14 sind die maximalen Auslenkungen in Abhängigkeit vom  $p_{\text{O}_2}$  für den Grundton und den ersten Oberton noch einmal dargestellt. Die Werte wurden mit den Gauß-Fits ermittelt. Die Fehlerbalken setzen sich aus der jeweiligen mittleren Datenstreuung am Maximum, die die statistischen Fehler repräsentiert, und den berechneten Fehlern für die systematischen Einflüsse zusammen. Zu den statistischen Fehlern tragen hier die in Kap. 3.3 beschriebenen optischen und mechanischen Effekte bei, wie zum Beispiel die Oberflächeneffekte durch die Rauigkeit der Probe und unerwünschte Schwingungen

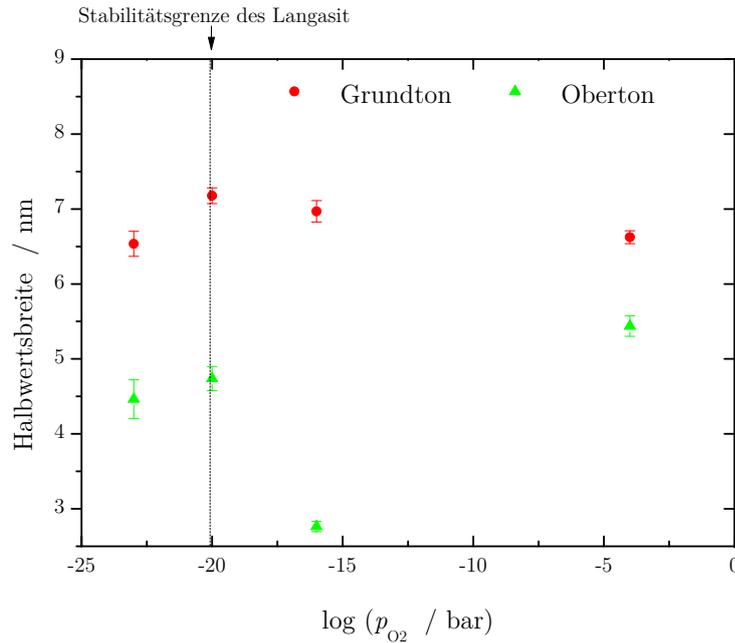


**Abbildung 5.15: Variation des Elektrodendurchmessers** – Amplitudenverteilung eines Resonators mit Sensorschicht (Design 1 mit  $\text{CeO}_{2-x}$ ) angeregt in der Grundfrequenz in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck, normiert auf Eins.

des Aufbaus. Fehler durch Einstreuungen aus dem elektrischen Netz und aus der thermischen Bewegung von Gasatmosphäre oder Probe treten ebenfalls statistisch auf. Die systematischen Fehler wurden hier aus der Ungenauigkeit der Bestimmung des Einbauwinkels der Probe ( $\Delta\alpha \approx \pm 1^\circ$ ), der Temperaturschwankung innerhalb des Rohrofens ( $\Delta T \approx \pm 1\text{K}$ ) und deren Auswirkung auf die Schwingungsamplitude sowie der Genauigkeit der Frequenzbestimmung mit  $\Delta f \approx 1\text{ kHz}$  bei dieser Messung bestimmt. Weiterhin wurden die Fehler durch die Korrektur der Fehler der FFT und Auflösungsgenauigkeiten des Decoders und der Messkarte berücksichtigt. Der relative statistische Fehler beträgt etwa 5 % der gemessenen Auslenkung.

Für den Oberton zeigt sich keine direkte Abhängigkeit vom  $p_{\text{O}_2}$ . Da das Schwingungsprofil in Bezug auf die Fläche der Elektrode deutlich schmäler im Vergleich zum Grundton ist, hat die Vergrößerung dieser Fläche keinen signifikanten Einfluss auf das *Energy Trapping* und somit auf die Schwingungsamplitude.

Die Änderung der Breite des Schwingungsprofils in Abhängigkeit von der effektiven Elektrodenfläche ist in Abb. 5.15 dargestellt. Das Maximum der Gauß-



**Abbildung 5.16: Variation des Elektrodendurchmessers** – Halbwertsbreiten der Gauß-Fits bei variierendem Sauerstoff-Partialdruck für Grund- und Oberton bei  $T = 580\text{ °C}$ . Die gestrichelte Linie kennzeichnet die ungefähre Stabilitätsgrenze von Langasit.

Fits ist dabei auf eins normiert. Für die  $p_{O_2}$  von  $10^{-4}$ ,  $10^{-16}$  und  $10^{-20}$  bar stimmen die Ergebnisse mit den Erwartungen überein. Mit sinkendem  $p_{O_2}$  nimmt die Breite der Gauß-Verteilung zu. Für  $10^{-23}$  bar weicht der Wert jedoch vom erwarteten Trend ab. Diese Abweichung kann auf eine Veränderung des Resonators zurückzuführen sein. Bei hohen Temperaturen und reduzierenden Atmosphären kommt es zu einer Änderung der Dichte sowie der Steifigkeit. Weiterhin werden Sauerstoffleerstellen gebildet, so dass sich die Leitfähigkeit des Materials ändert [50, 51]. In [19] wurde mit Messungen der Impedanz bei hohen Temperaturen und verschiedenen Sauerstoff-Partialdrücken die Stabilität des Langasit bestimmt. Bei einer Temperatur von  $600\text{ °C}$  und unterhalb von  $10^{-20}$  bar zeigen die elektrischen und akustischen Parameter eine Abhängigkeit vom  $p_{O_2}$ . Für geringere Temperaturen und höhere  $p_{O_2}$  ist der Langasit stabil. Dies wird hier für den Wert bei  $10^{-20}$  bar angenommen, da die Messtemperatur  $580\text{ °C}$  betrug.

Für eine bessere Übersichtlichkeit sind in Abb. 5.16 nur die Halbwertsbreiten (FWHM) mit den entsprechenden Fehlern des Fits dargestellt. In Tab. 5.4 sind

**Tabelle 5.4: Variation des Elektrodendurchmessers** – Ermittelte Parameter der Gauß-Verteilungen der Auslenkungen bei verschiedenen Sauerstoff-Partialdrücken.

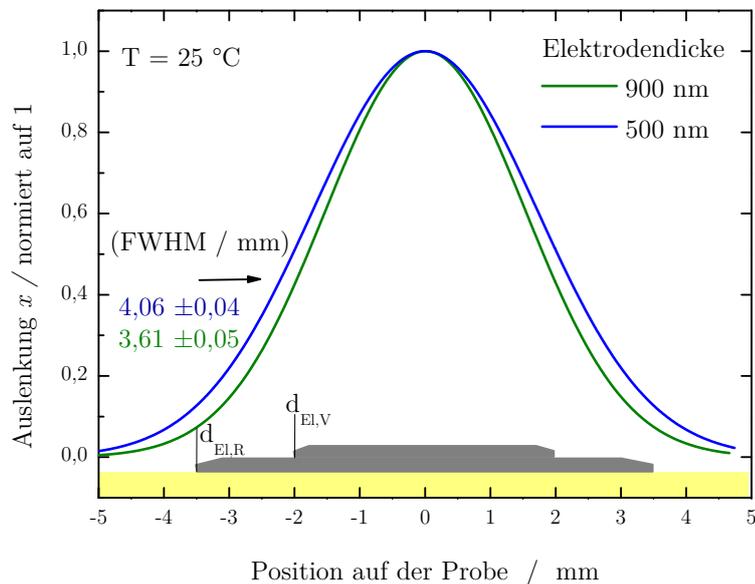
$\log(p_{\text{O}_2} / \text{bar})$	FWHM / mm	$\Delta$ FWHM / mm	relative Änderung
-4	6,62	0,09	1,00
-16	6,97	0,14	1,05
-20	7,18	0,11	1,08

die ermittelten Halbwertsbreiten der Auslenkungsverteilungen des Grundtons sowie die relativen Änderungen, bezogen auf den Wert bei  $10^{-4}$  bar, aufgeführt. Es ergibt sich eine relative Änderung des Elektrodendurchmessers um einen Faktor 1,08 bei Änderung des  $p_{\text{O}_2}$  von  $10^{-4}$  auf  $10^{-20}$  bar. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen aus vorangegangenen Arbeiten [110], die mit dem in Kap. 2.4.3 beschriebenen Verfahren zur Bestimmung der elektrischen Parameter des akustischen Zweigs des BvD-Ersatzschaltbildes ermittelt wurden. Dort wurde eine relative Durchmesseränderung von 1,07 bei  $p_{\text{O}_2}$ -Verminderung von  $10^{-6}$  auf  $10^{-20}$  bar gemessen. Die hier vorliegenden Daten wurden mit einer Frequenzauflösung von nur 24,4 kHz aufgenommen. Daher kann an dieser Stelle über eine eventuell auftretende  $p_{\text{O}_2}$ -Abhängigkeit der Frequenz keine Aussage getroffen werden.

Die Ergebnisse der elektrodendurchmesserabhängigen Profilverbretterung implizieren, dass die von Cumpson [65] getätigte Aussage, dass das Schwingungsprofil völlig unabhängig von einem eventuell vorhandenen Streufeld ist, nicht zutreffend sein kann. Wie er richtig prognostizierte, bewirkt eine erhöhte Masse der Elektroden ein verstärktes *Energy Trapping*, jedoch hat auch der Durchmesser einen signifikanten Einfluss, wie hier gezeigt werden konnte. Sein Ansatz, durch unterschiedlich große Elektroden auf Vorder- und Rückseite des Resonators das *Trapping* und somit die Güte zu erhöhen, ist nichtsdestotrotz richtig.

### **Einfluss der Elektrodendicke**

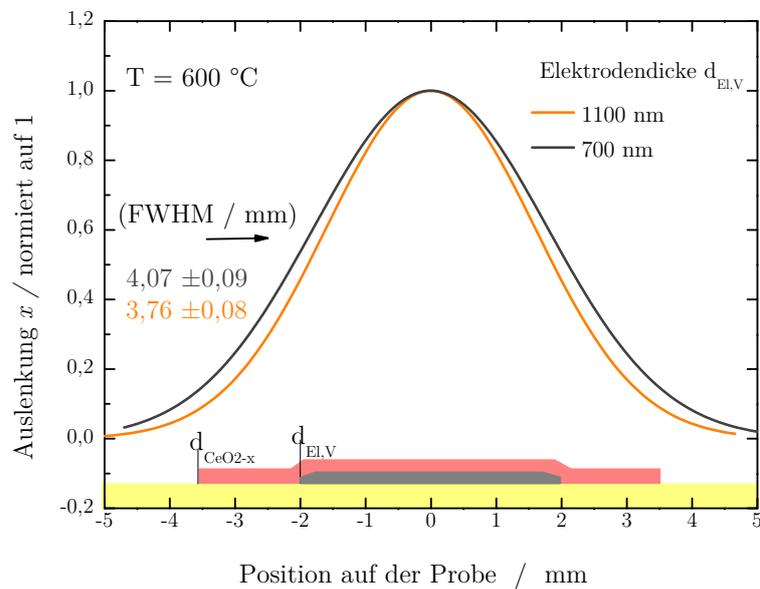
Wie in Kap. 2.3 beschrieben, hat die Dicke der Elektroden Einfluss auf das *Energy Trapping*. Die Frequenz  $f_r$  wird erhöht, was eine Verstärkung der Lokalisierung der Schwingungsenergie in das Zentrum der Elektrode bewirkt. Dies wird hier mit Resonatoren mit Design 2 verifiziert, bei denen die Dicke der kleineren Elektrode variiert wird. In Abb. 5.17 sind die Schwingungsprofile bei 500 und 900 nm Elektrodendicke dargestellt. Mit geringerer Dicke ergibt



**Abbildung 5.17: Variation der Elektrodendicke** – Amplitudenverteilung eines Resonators mit Design 2 in Abhängigkeit von der Elektrodendicke, auf Eins normiert. Die Schrittweite der Messpunkte beträgt  $100 \mu\text{m}$  bei einer elektrischen Anregung im Grundton mit 9 V.

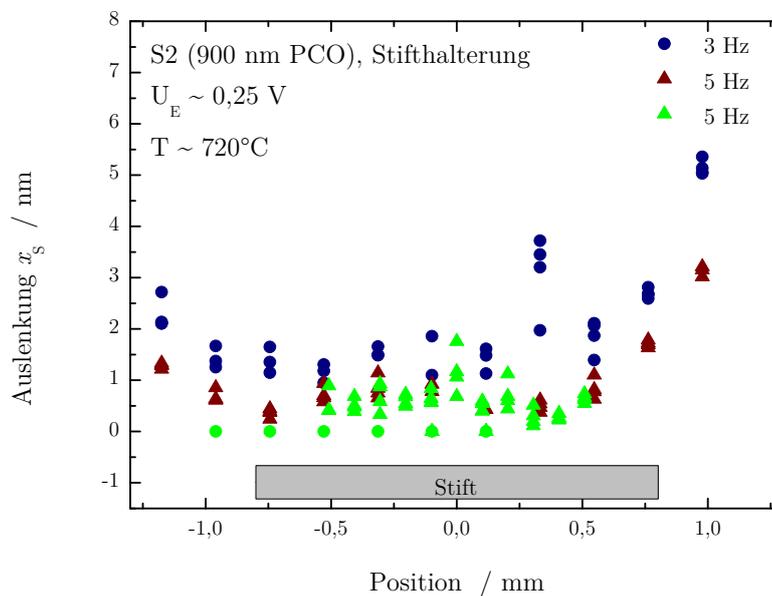
sich eine Verbreiterung des Schwingungsprofils um 11%. Die Halbwertsbreiten betragen  $(4,06 \pm 0,04)$  mm für 500 nm Elektrodendicke und  $(3,61 \pm 0,05)$  mm für 900 nm. Wie erwartet bewirkt eine vergrößerte Elektrodendicke eine Verbesserung des *Energy Trappings* und somit eine stärkere Konzentration der Schwingungsenergie im Zentrum der Elektrode.

Ortsaufgelöste Messungen entlang der Probenoberfläche wurden mit Design-3-Proben bei  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  und Normaldruck analog zu den zuvor beschriebenen Messungen durchgeführt (Abb. 5.18). Die Elektrodendicken sind hier 700 und 1100 nm. Es ergibt sich eine Erhöhung der Halbwertsbreite um 8% mit abnehmender Elektrodendicke. Die jeweiligen Halbwertsbreiten sind  $(4,07 \pm 0,09)$  und  $(3,76 \pm 0,08)$  mm. Bezogen auf die relative Dickenänderung ergibt sich für beide Proben eine annähernd gleiche Verbreiterung des Schwingungsprofils. Es ist jedoch zu erwarten, dass eine limitierende Elektrodendicke existiert, für die auch bei weiterer Erhöhung der Dicke keine Änderung des *Energy Trappings* mehr resultiert. Die erhöhte Temperatur hat offensichtlich keinen Einfluss auf die Verbreiterung des Schwingungsprofils in Abhängigkeit von der Elektroden-



**Abbildung 5.18: Variation der Elektrodendicke** – Amplitudenverteilung eines Resonators mit Design 3 in Abhängigkeit von der Elektrodendicke. Die Schrittweite der Messpunkte beträgt  $100\ \mu\text{m}$  bei einer elektrischen Anregung im Grundton mit  $9\text{ V}$ .

dicke. Die zusätzliche  $\text{CeO}_{2-x}$ -Schicht bewirkt keine nennenswerte Änderung des Elektrodendurchmessers, da das Ceroxid bei Normaldruck elektrisch isolierend ist. Die Dichte des  $\text{CeO}_{2-x}$  wird hier mit  $7,2\text{ g/cm}^3$  angenommen [94]. Bei einer Schichtdicke von  $200\text{ nm}$  ergibt sich eine ungefähre Masse von  $55\ \mu\text{g}$ . Im Vergleich dazu besitzt Platin eine Dichte von  $21,5\text{ g/cm}^3$  [157], so dass sich für die  $700\text{ nm}$  dicke Elektrode eine Masse von  $0,19\text{ mg}$  ergibt. Dabei konzentriert sich die Masse des Platins auf eine deutlich geringere Fläche auf dem Resonator, so dass die zusätzliche Masse durch die Ceroxid-Schicht hier vernachlässigt werden kann.



**Abbildung 5.19: Expansion der PCO-Schicht** – Ausdehnung der PCO-Schicht der Probe S2 in Abhängigkeit von der Position. Gemessen mit dem Probenhalter mit Anpresstift, bei  $f_A = 3$  und 5 Hz und  $T$  etwa  $720^\circ\text{C}$ . Der graue Balken repräsentiert den Durchmesser des Stiftes. Dieser beträgt 1,6 mm.

### 5.3 Chemo-mechanische Expansionseffekte

Die chemo-mechanische Expansion von dünnen PCO-Schichten, die sich auf YSZ-Substraten befinden, wurde durch ein angelegtes elektrisches Feld erzwungen (vgl. Kap. 4.2.4). Der Sauerstoff-Transport aus der Gasphase in das PCO und von dort in das YSZ-Substrat wird hauptsächlich durch drei Prozesse bestimmt:

- Sauerstoff-Austausch an der PCO-Gas-Grenzfläche
- Diffusion durch das PCO
- Übergang von Sauerstoff durch die PCO-YSZ-Grenzfläche

In [116] wurde der Oberflächenaustausch als der dabei dominierende Transportschritt ermittelt. Dies wurde in der genannten Arbeit anhand von Messungen des spezifischen Volumenwiderstandes von vergleichbar hergestellten

Dünnschichtproben auf YSZ-Substraten ermittelt. Die Daten ergaben, dass der Volumenwiderstand keine Abhängigkeit von der Schichtdicke aufweist. Dies lässt darauf schließen, dass die Sauerstoff-Diffusion durch das Volumen der Probe nicht den Widerstand bestimmt, sondern die Oberflächenaustauschkinetik der entscheidende Faktor ist.

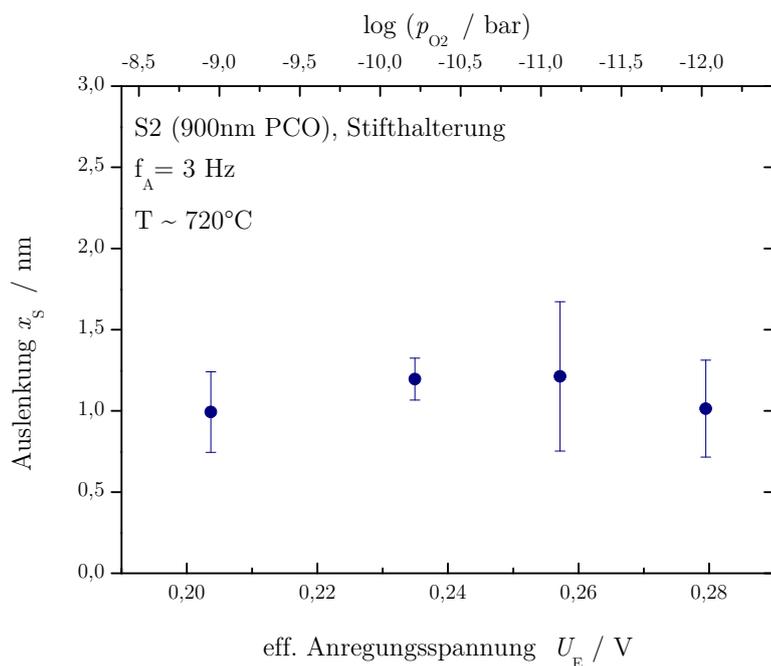
Wie in Kap. 2.5.1 beschrieben, resultiert aus der Dehnung der Schicht eine zusätzliche Verbiegung des Gesamtsystems aus Schicht und Substrat. Die  $p_{\text{O}_2}$ -induzierte Expansion des PCO und die daraus resultierende Änderung der Schichtspannung ist dabei die Ursache für die Verbiegung.

Es wurde zum einen die reine Expansion der PCO-Schicht betrachtet und zum anderen die Verbiegung der gesamten Probe. Die Ausdehnung des PCO wird im Folgenden mit  $x_{\text{S}}$  und die Verbiegung der Probe mit  $x_{\text{V}}$  bezeichnet. Weiterhin wurden Untersuchungen hinsichtlich der Abhängigkeiten der Verbiegung von der Temperatur und der angelegten Spannung durchgeführt. Da die Expansion als die treibende Kraft für die Verbiegung zu betrachten ist und keine vergleichbaren Messungen existieren, kann nur ein Vergleich mit experimentell ermittelten Abhängigkeiten der Expansion erfolgen.

Aufgrund des in Kap. 4.2.4 beschriebenen festen Maximalstroms der Spannungsquelle resultiert bei einer Änderungen des Widerstandes der Probe eine Änderung der effektiv anliegenden Spannung. Aus diesem Grund wird hier nicht die angelegte Spannung  $U_{\text{A}}$  der Quelle als Referenz angegeben, sondern die effektiven Spannungen  $U_{\text{E}}$ , die abhängig von der Zeit, der Frequenz und der Temperatur sind. Messergebnisse und Erläuterungen zu diesem Effekt sind im Anhang D zusammengefasst.

### 5.3.1 Chemo-mechanische Expansion der Schicht

Zur Messung der Dehnung der PCO-Schicht wurde die in Kap. 4.1 beschriebene Stifthalterung verwendet. Durch eine Messung mit dem Vibrometer direkt auf dem zentralen Auflagepunkt der Probe, sollte nur die reine Expansion des PCO detektiert werden. Die Ergebnisse von linearen Messungen bei 3 und 5 Hz in einem Intervall von 1,0 bis 2,2 mm um den Auflagepunkt sind in Abb. 5.19 gezeigt. Die Ausdehnung der PCO-Schicht  $x_{\text{S}}$  ist im Mittel 1,1 nm. Wie in Kap. 2.5 beschrieben, beträgt die chemo-mechanische Expansion von PCO bis zu 0,35 % der Schichtdicke [115]. Bei einer 900 nm dicken Schicht ergäbe sich eine Expansion von bis zu 3,2 nm. Dieser Wert wird hier nicht erreicht, die Ergebnisse stimmen jedoch in der Größenordnung überein.



**Abbildung 5.20: Expansion der PCO-Schicht** – Ausdehnung der PCO-Schicht der Probe S2 in Abhängigkeit von der Anregungsspannung. Gemessen mit dem Probenhalter mit Anpressstift, bei  $f_A = 3$  Hz und  $T$  etwa  $720^\circ\text{C}$ .

Zur näheren Betrachtung der zugrundeliegenden Diffusionsprozesse wird die charakteristische Dicke des Materials berechnet. Diese Dicke wird bestimmt durch das Verhältnis [158]

$$L_C = D^*/k^q.$$

Hierbei sind  $D^* = 1,34 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  der Selbstdiffusionskoeffizient und  $k^q = 3,73 \cdot 10^{-8} \text{ cm/s}$  der Oberflächenaustauschkoeffizient von dem hier verwendeten PCO ( $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$ , PCO10) [116]. Für Schichtdicken kleiner als  $L_C$  bestimmt der Oberflächenaustausch die Diffusion. Bei dem hier vorliegenden PCO beträgt  $L_C$   $0,37 \text{ cm}$  [116]. Sowohl die von Bishop *et al.* verwendeten Volumenproben mit einer minimalen Kantenlänge von zwei Millimetern [115] als auch die hier untersuchten Dünnschichtproben mit  $300$  bzw.  $900 \text{ nm}$  Schichtdicke unterschreiten diesen Wert. Demnach kann für beide Probensorten davon ausgegangen werden, dass der schnellere Teilchentransport im *Bulk*-Material nicht ausschlaggebend ist.

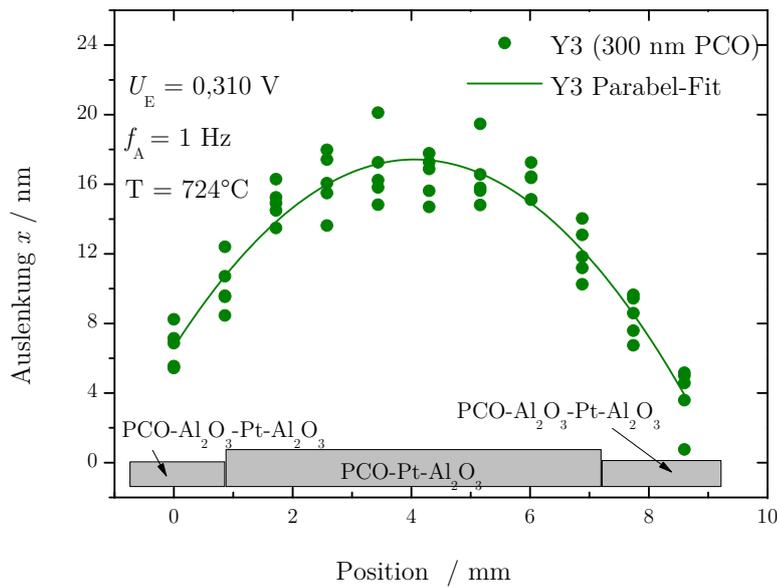
Für den Vergleich der beiden Untersuchungen an PCO, muss berücksichtigt werden, dass die bei Bishop *et al.* [115] erreichte Expansion bei konstanten  $p_{\text{O}_2}$  im Gleichgewichtszustand ermittelt wurde. In der hier vorliegenden Arbeit

wurde die Expansion jedoch durch eine periodische Anregung mit 3 bzw. 5 Hz hervorgerufen. Da pro Periode zwei entgegengesetzte Anregungen stattfinden, ergeben sich daraus Zeitkonstanten der elektrischen Anregung von etwa 0,17 bzw. 0,10 s. Die typische Diffusionsdauer im Volumenmaterial lässt sich mit [159, 160]

$$t = \frac{d^2}{4D^*} \quad (5.2)$$

berechnen. Mit einer Schichtdicke  $d$  von 900 nm ergibt sich ein  $t$  von 0,15 s, für 300 nm sogar nur etwa 0,02 s. Somit entsprechen die hier verwendeten Anregungsfrequenzen Zeitkonstanten, die annähernd gleich oder sogar kleiner sind als die der Volumendiffusion. Dass die maximalen Auslenkungen hier nicht erreicht werden, bekräftigt also die Annahme des Oberflächenaustauschs als dominierenden Transportschritt.

Wird die Probe mit unterschiedlichen Amplituden angeregt, so zeigt sich im Rahmen des Auflösungsvermögens der Messung keine signifikante Abhängigkeit (Abb. 5.20). Der den Anregungsspannungen entsprechende Sauerstoff-Partialdruck ist auf der oberen Achse des Graphen aufgetragen. Berechnet wurde er mit der Nernst-Gleichung Gl. (C.1).

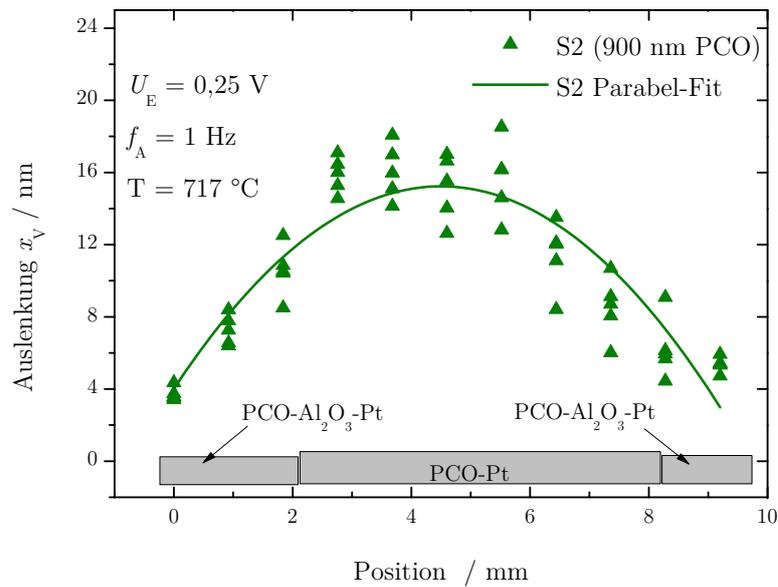


**Abbildung 5.21: Verbiegung der Probe Y3** – Ausdehnung der Probe Y3 in Abhängigkeit von der Position bei  $U_E = 0,31$  V, einer Bias-Spannung von  $0,35$  V und  $T = 724^\circ\text{C}$ .

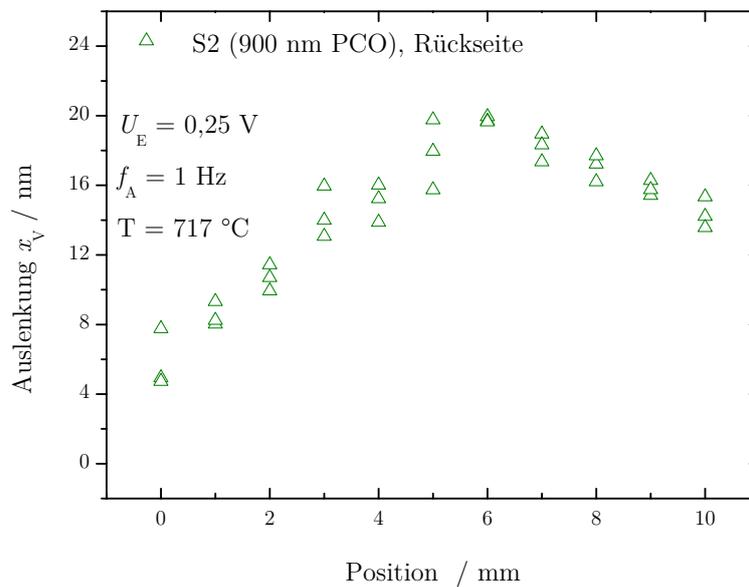
### 5.3.2 Verbiegung des Substrats

Die Verbiegung der Proben wurde mit Linienmessungen über die Probenfläche bestimmt. Für die Probe Y3 ist das Ergebnis in Abb. 5.21 dargestellt, für S2 in Abb. 5.22. Die Daten wurden mit einer Parabel angefitet, um die Biegung darzustellen. Die Ergebnisse zeigen ein deutliches Maximum der Auslenkung in der Mitte der Probe mit einem Abfall zum Rand. Der Maximalwert der Fitfunktion in der Mitte beträgt für die Probe mit 300 nm PCO 17,4 nm, für die 900 nm-Probe ist das Maximum des Fits bei 15,2 nm. In den Graphen sind ebenfalls schematisch die Positionen der einzelnen Schichten dargestellt. Die genauen Abmessungen können Kap. 4.1 entnommen werden. Durch eine Messung auf der Rückseite der Probe wurde verifiziert, dass hier die Verbiegung des Substrates detektiert wurde. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.23 dargestellt und zeigen, dass auch auf der Rückseite eine Verbiegung in derselben Größenordnung wie auf der Seite mit PCO-Schicht gemessen wurde.

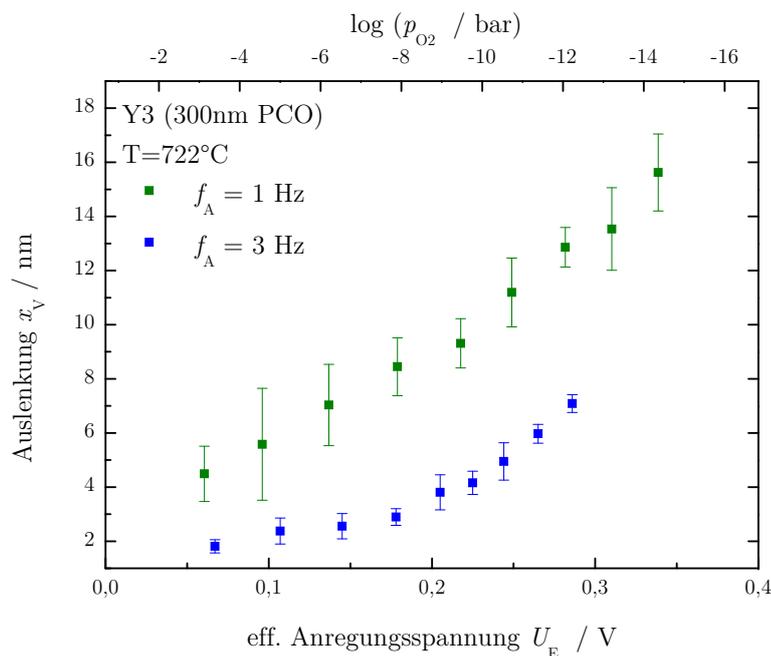
Um sicherzustellen, dass die chemo-mechanische Expansion hier die treibende Kraft für die Verbiegung des Substrates darstellt, wurde ein YSZ-Substrat ohne PCO-Schicht (Probe B1), identisch zu den anderen Proben vermessen. Es zeigte sich keine Auslenkung.



**Abbildung 5.22: Verbiegung der Probe S2** – Auslenkung der Probe S2 in Abhängigkeit von der Position bei  $U_E = 0,25$  V, einer Bias-Spannung von 0,35 V und  $T = 717$  °C.



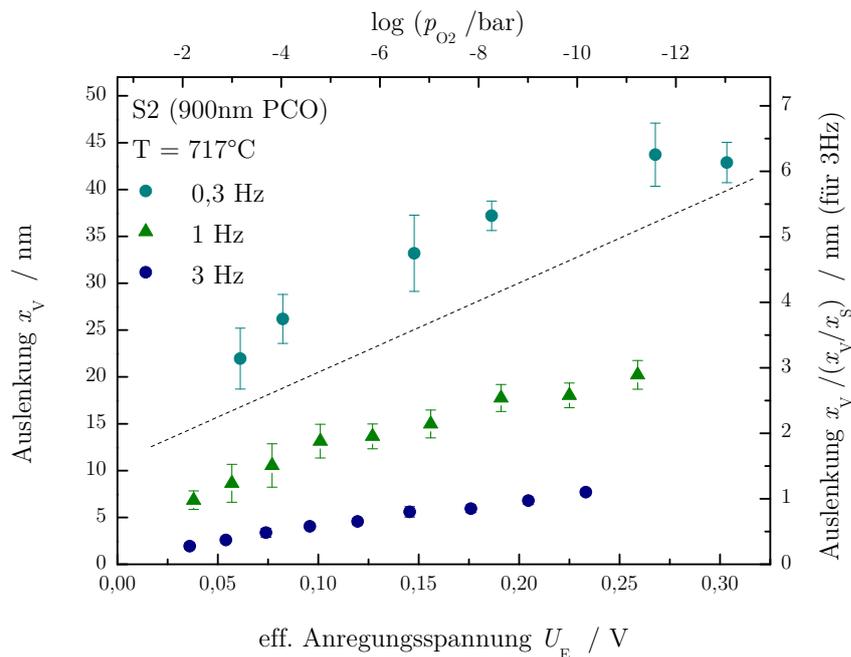
**Abbildung 5.23: Verbiegung der Probe S2, gemessen auf der Rückseite** – Verbiegung der Probe S2 in Abhängigkeit von der Position bei  $U_E = 0,25$  V und einer Bias-Spannung von 0,35 V bei  $T = 717$  °C. Die Messung erfolgte auf der Rückseite der Probe, auf der sich keine PCO-Schicht befindet.



**Abbildung 5.24: Variation der Anregungsamplitude, Y3** – Auslenkung der Probe Y3 (300 nm PCO) in Abhängigkeit von der effektiven Anregungsspannung bei  $f_A = 1$  und 3 Hz. Die Temperatur der Probe ist 722 °C.

### Abhängigkeit von der Anregung

Die Abhängigkeit der Ausdehnung der Schicht und der Verbiegung des Substrates von der Amplitude der Wechselspannung wurde untersucht. In Abb. 5.24 und Abb. 5.25 sind die Ergebnisse für eine Probe mit 300 nm PCO (Y3) und eine mit 900 nm PCO (S2) dargestellt. Die Anregung erfolgte mit Wechselspannungen mit 0,3, 1 und 3 Hz und variierender Amplitude bei einer Temperatur an der Probe von 722 bzw. 717 °C. Die Bias-Spannung wurde derart angepasst, dass der untere Wert der Anregung konstant -0,1 V betrug. Die der effektiven Anregungsspannung entsprechenden Sauerstoff-Partialdrücke sind, unter Annahme, dass ein Gleichgewicht vorliegt, auf der oberen Achse dargestellt. Mit steigendem  $U_E$  und somit sinkendem  $p_{O_2}$  nimmt die Verbiegung der Probe deutlich zu. Dieses Verhalten entspricht dem Expansionsverhalten der PCO-Schicht (vgl. Abb. 2.22), wobei jedoch kein linearer Zusammenhang zwischen Expansion und der Verbiegung vorliegt. Ausgehend von dem Verlauf der Expansion mit sinkendem  $p_{O_2}$  ist eine Plateaubildung bei etwa  $10^{-9}$  bar zu erwarten. Für die Probe S2 mit der dickeren PCO-Schicht, lässt sich das erwartete Plateau vermuten, jedoch bei geringerem Partialdruck. Dass hier die



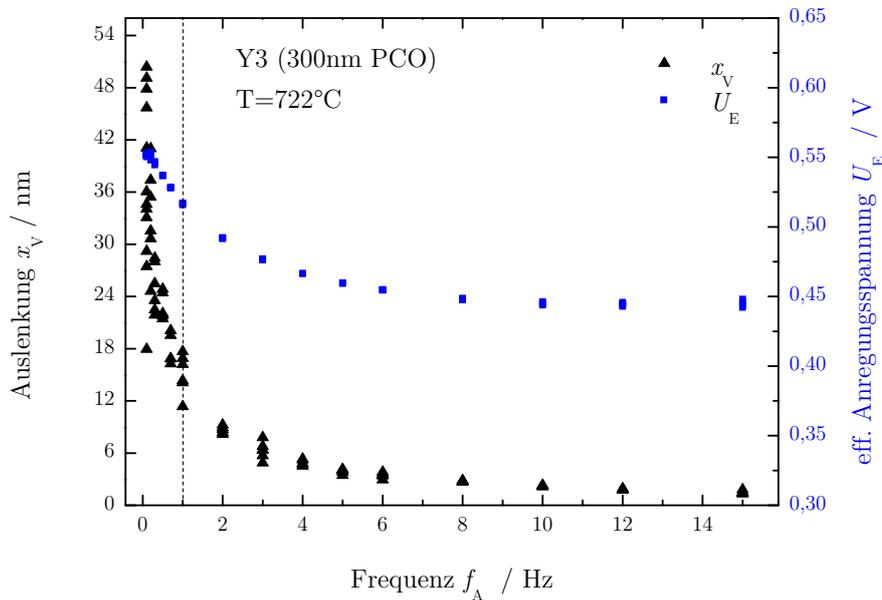
**Abbildung 5.25: Variation der Anregungsamplitude, S2 – Auslenkung** der Probe S2 (900 nm PCO) in Abhängigkeit von der effektiven Anregungsspannung bei  $f_A = 0,3, 1$  und  $3$  Hz. Die Temperatur der Probe betrug  $717^\circ\text{C}$ .

erwartete Sättigung nicht erreicht wird, spricht ebenfalls dafür, dass in der Probe kein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Aus den gemittelten Werten der Probe S2 bei  $3$  Hz,  $U_E \approx 0,25$  V ( $U_A = 0,45$  V) und einer Temperatur von etwa  $720^\circ\text{C}$  wurde ein Verhältnis  $\kappa$  von Schichtexpansion zu Verbiegung ermittelt, das auf die Ergebnisse der Messung der Gesamtverbiegung der Proben angewendet wird. Die Auslenkung durch die Verbiegung beträgt im Mittel  $x_V = 7,69$  nm, die Ausdehnung der PCO-Schicht  $x_S$  ist  $1,1$  nm. Dadurch ergibt sich ein Übersetzungsverhältnis

$$\kappa_{3\text{Hz},900\text{nm}} = x_V/x_S = 7,0. \quad (5.3)$$

Mit diesem Verhältnis lässt sich die Umsetzung der chemischen Expansion der Schicht in die Gesamtverbiegung beschreiben. Mit geringer elektrischer Anregung kann somit eine vergleichsweise hohe mechanische Auslenkung des Substrats erzielt werden.

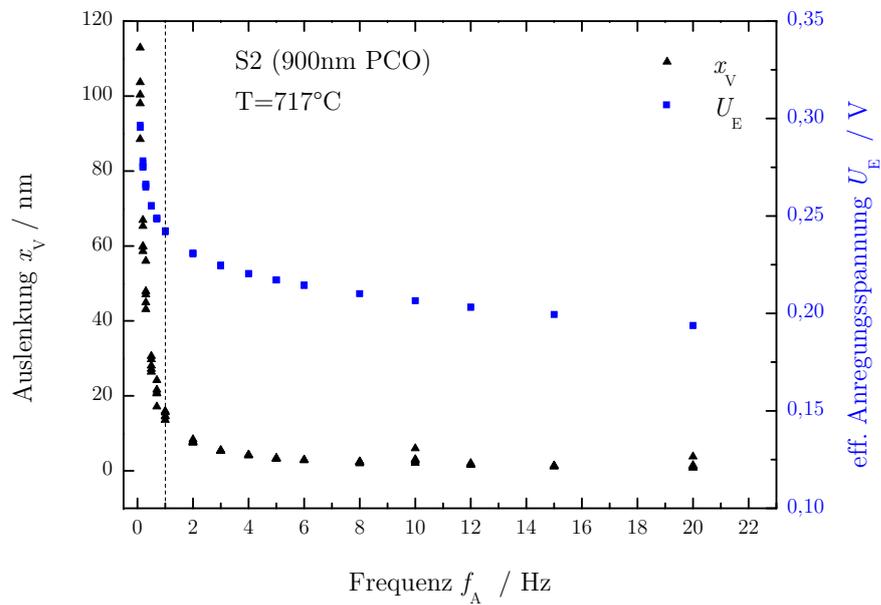
Die Ergebnisse weisen außerdem eine deutlich größere Ausdehnung für die niedrigere Frequenz auf. Dies ist durch die Kinematik des zugrundeliegenden Sauerstoff-Ionentransports zu erklären. Bei höheren Frequenzen kann der Io-



**Abbildung 5.26: Variation der Anregungsfrequenz, Y3** – Auslenkung und effektive Anregungsspannung der Probe Y3 (300 nm PCO) in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz,  $T = 722^\circ\text{C}$ .

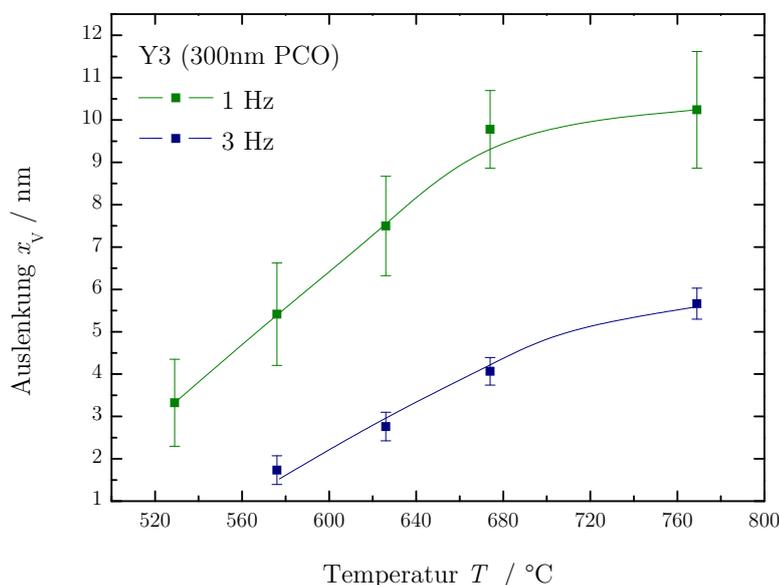
nenstransport von einer Seite der Probe zur anderen weniger vollständig stattfinden und die Ausdehnung ist geringer.

Besonders deutlich wird dies auch in Abb. 5.26 und Abb. 5.27. Hier ist die Abhängigkeit der Ausdehnung als Funktion der Frequenz dargestellt. Die Messung erfolgte von hohen zu niedrigen Frequenzen. Die effektive Anregungsspannung  $U_E$  ist ebenfalls mit in den Graphen eingetragen. Die angelegte Spannung  $U_A$  betrug konstant 0,45 V mit einer Bias-Spannung von 0,35 V. Mit kleiner werdenden Frequenzen nimmt das Rauschniveau der Vibrometermessungen stark zu, da hier im messtechnischen Randbereich des Systems gearbeitet wird. Es wurde hier mit der kleinsten möglichen Abtastrate von 1,5 kS/s gemessen, so dass sich eine Frequenzauflösung von 0,012 Hz ergibt. Bei sehr niedrigen Messfrequenzen sind also nur wenige Frequenzpunkte im Auswertintervall enthalten und die Auswertung wird ungenauer. Dies wird in der Streuung der Messdaten bei Frequenzen unterhalb von 2 Hz deutlich. Dies erklärt die deutlich größeren Fehlerbalken bei 0,3 und 1 Hz-Messungen in den Graphen der Abbildungen 5.24 und 5.25. Ausgehend von den in Kap. 5.1 gezeigten Ergebnissen der Referenzmessungen des Messsystems, sind Auslenkungen verlässlich, die



**Abbildung 5.27: Variation der Anregungsfrequenz, S2** – Auslenkung und effektive Anregungsspannung der Probe S2 (900 nm PCO) in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz,  $T = 717^\circ\text{C}$ .

bei Frequenzen größer oder gleich 1 Hz aufgenommen wurden. Dies ist als gestrichelte Linie in den entsprechenden Graphen markiert. Messungen bei niedrigeren Frequenzen können aufgrund der geringen Frequenzauflösung und des hohen Rauschniveaus nur unter Vorbehalt in die Diskussion mit einbezogen werden.



**Abbildung 5.28: Temperaturabhängigkeit** – Auslenkung der Probe Y3 in Abhängigkeit von der Temperatur bei  $f_A = 3$  und 1 Hz,  $p_{O_2} \approx 10^{-10}$  bar .

### Abhängigkeit von der Temperatur

Da die Expansion des PCO auch eine Funktion der Temperatur ist, wurden Messungen der Substratverbiegung bei verschiedenen Temperaturen von 529 bis 769 °C durchgeführt. Es wurden jeweils 10 Messwerte aufgenommen und der Mittelwert gebildet. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung (Abb. 5.28). Die Daten zeigen einen deutlichen Anstieg der Auslenkung mit steigender Temperatur, mit nahezu identischen Verläufen für Anregungen mit 1 und 3 Hz.

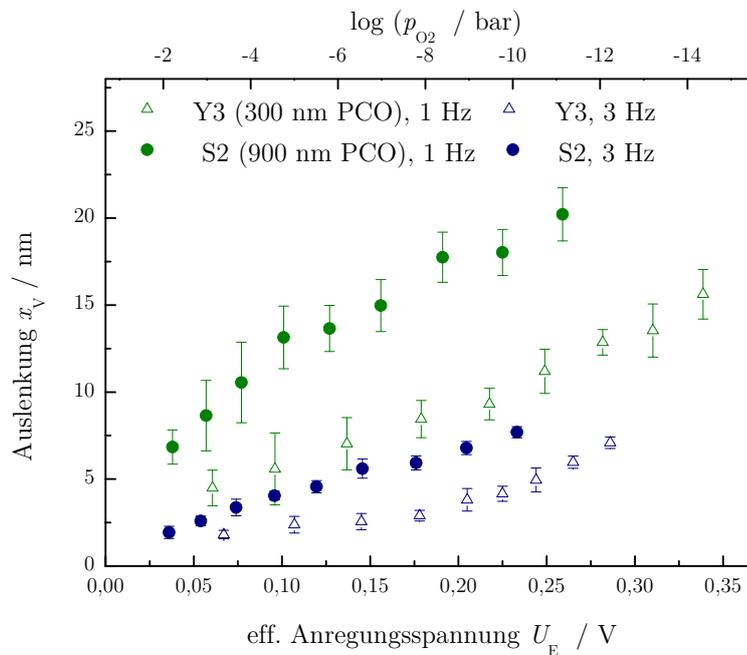
Ein vergleichbares Verhalten wurde auch von Bishop *et al.* festgestellt [115]. Für verschiedene Temperaturen wurde in Abhängigkeit vom  $p_{O_2}$  die Expansion an Volumenproben bestimmt. Für feste  $p_{O_2}$  oberhalb von etwa  $10^{-9}$  bar nimmt die Expansion mit steigender Temperatur zu. Für niedrigere  $p_{O_2}$  zeigt sich keine Temperaturabhängigkeit, was dem Zustand zugeordnet wird, in dem alle  $Pr^{4+}$ -Ionen vollständig zu  $Pr^{3+}$  reduziert sind. Weiterhin sind in der genannten Arbeit Messungen bei Normaldruck in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Hier ist zu beachten, dass die dort verwendete Methode der Dilatometrie bei kontinuierlich veränderter Temperatur nur eine Bestimmung der

Gesamtexpansion erlaubt. Diese beinhaltet die thermische und die chemische Expansion. Die Vibrometermessung hingegen ermöglicht funktionsbedingt nur die Detektion des chemischen Expansionsanteils, da die thermische Expansion keine Schwingung, sondern eine Konstante ist. Ein Vergleich des in [115] ermittelten temperaturabhängigen Verlaufs des chemischen Anteils der Expansion  $\varepsilon_C$  ist dennoch möglich. Die Autoren geben ein Plateau der Expansion bei hohen Temperaturen an, das mit der genannten Reduktion von Pr-Ionen zusammenhängt. Es wurde hier, ausgehend von der Temperaturabhängigkeit der Nicht-Stöchiometrie des PCO, der Sättigungsbereich bei etwa 1000 °C vorausgesagt. Bei den in Abb. 5.28 dargestellten Daten kann ebenfalls eine Konvergenz der Substratverbiegung bei Temperaturen größer 680 °C vermutet werden. Anhand der Ergebnisse in [115] ist die Temperaturabhängigkeit nur für  $p_{O_2}$  größer  $10^{-9}$  bar gegeben.

Die hier verwendete Anregungsspannung entspricht einem Sauerstoff-Partialdruck von etwa  $10^{-10}$  bar und es sollte keine Temperaturabhängigkeit mehr vorliegen. Dieses Ergebnis bestätigt ebenfalls die Annahme, dass sich bei der hier verwendeten periodischen Anregung innerhalb der Proben kein Gleichgewichtszustand ausgebildet hat. Es sind also andere Ursachen für das Temperaturverhalten anzunehmen, als in [115], wo die Expansion nur im Gleichgewicht bestimmt wurde. Demnach darf nicht von einer vollständigen Reduktion von  $Pr^{4+}$ -Ionen ausgegangen werden. Die zunehmende Expansion erklärt sich hier durch den schnelleren Ablauf der Diffusionsprozesse mit Erhöhung der Temperatur. Die Konvergenz der Ausdehnung bei hohen Temperaturen resultiert aus einer Kompensation der erhöhten Diffusionsgeschwindigkeit durch die elastischen Eigenschaften.

### 5.3.3 Vergleich der PCO-Schichtdicken

Um den Einfluss der Schichtdicken zu bestimmen, werden Proben mit 300 und mit 900 nm PCO verglichen. In Abb. 5.29 sind die Ergebnisse der beiden Proben bei verschiedenen effektiven Anregungsspannungen bei zwei Frequenzen dargestellt. Bei beiden Frequenzen ist die gemessene Auslenkung der Probe mit der dickeren Schicht um einen Faktor von ungefähr zwei höher. Über Gl. (2.38) sind der Krümmungsradius und die Schichtdicke verknüpft. Mit zunehmender Schichtdicke wird die Substratverbiegung größer und der Krümmungsradius kleiner. Die Messungen bestätigen dies. Eine genaue Berechnung des Proportionalitätsfaktors oder eine Bestimmung der resultierenden Schichtspannung kann hier nicht erfolgen, da derzeit noch keine Daten über die materialspezifischen Größen, wie der expansionsabhängige Elastizitätsmodul und die Poisson-Zahl vorliegen.



**Abbildung 5.29: Schichtdickenabhängigkeit** – Auslenkungen der Proben Y3 und S2 in Abhängigkeit von der Anregungsspannung.  $T(\text{Y3}) = 722^\circ\text{C}$   
 $T(\text{S2}) = 717^\circ\text{C}$ .

# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Messsystem zur Charakterisierung bewegter Strukturen bei hohen Temperaturen entwickelt und realisiert. Das System basiert auf einem Laser-Doppler-Interferometer und ermöglicht die Messung von Auslenkungen im Nanometerbereich über einen weiten Frequenzbereich. Das entwickelte optische System bietet gegenüber anderen Methoden den Vorteil der kontaktlosen Messung, so dass *In-situ*-Untersuchungen bei Temperaturen bis 1500 °C und bei unterschiedlichen Gasatmosphären möglich sind. Ebenso zeichnet es sich durch ein hohes vertikales und horizontales Auflösungsvermögen und eine variable Anwendbarkeit hinsichtlich der Geometrien und Schwingungsrichtungen der Proben aus. Das System wurde derart konzipiert, dass automatisierte Messungen realisiert werden. So können Änderungen der Auslenkungen in Abhängigkeit von den Umgebungsparametern kontinuierlich verfolgt werden. Mittels eines automatisierten Spiegelsystems wurden ortsaufgelöste Messungen an verschiedenen piezoelektrischen Volumenschwingern bei Temperaturen bis 860 °C und Sauerstoff-Partialdrücken bis zu  $10^{-23}$  bar durchgeführt. Weiterhin wurde die chemisch induzierte Expansion von Metalloxidschichten in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoff-Partialdruck bestimmt.

### **Biegeschwinger**

Die Auslenkungen von Langasit-Biegebalken und -Stimmgabeln wurden ortsaufgelöst bestimmt und eine Zuweisung der Moden durchgeführt. Verschiedene Schwingungsmoden wurden identifiziert und die erhaltenen Ergebnisse für Raumtemperaturmessungen stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit sehr

gut mit der Literatur überein. Mit dem Messsystem können Auslenkungen im Nanometerbereich detektiert werden und ermöglichen somit eine Analyse auch kleiner Strukturen und bei geringen Anregungsspannungen. Weiterhin ermöglicht das konstruierte System Auslenkungsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Umgebungsatmosphäre. Dies konnte hier bis zu 425 °C gezeigt werden. Der Temperaturgang der Güte von Stimmgabeln wurde mit der Temperaturabhängigkeit der Auslenkung korreliert und es zeigte sich, den Erwartungen entsprechend, ein vergleichbarer Verlauf. Die in der Literatur vielfach angenommene direkte Proportionalität von  $Q$  und der mechanischen Auslenkung konnte hier für Temperaturen bis etwa 340 °C festgestellt werden. Für höhere Temperaturen nimmt der Anteil der elektrischen Leitfähigkeit des Langasit an den Verlusten zu. Da sich die Leitfähigkeit auf  $Q$ -Faktor und Auslenkung unterschiedlich auswirkt, resultiert ein abweichendes Verhalten der beiden Größen mit der Temperatur.

### Scherschwinger

An Langasit-Scherschwingern wurden die Einflüsse verschiedener Parameter auf die Schwingungsamplituden und das durch das *Energy Trapping* bestimmte Schwingungsprofil untersucht. Es wurde eine lineare Abhängigkeit der Auslenkung zur Anregungsspannung ermittelt. Ortsaufgelöste Messungen der Schwingungsamplitude von Scherschwingern zeigen und bestätigen die erwartete Gaußförmige Verteilung sowohl für den Grundton als auch für den ersten Oberton. Es besteht eine deutliche Verringerung der Amplitude und der Profildbreite des Obertons gegenüber dem Grundton, was bei der Bestimmung der Sensitivität eines Resonators immer dann berücksichtigt werden muss, wenn er im Oberton betrieben wird. Die geringere Profildbreite ist durch ein erhöhtes *Energy Trapping* bei höheren harmonischen Schwingungen begründet. Mit einer zweidimensionalen Rasterung der Probenfläche kann das Gauß-Profil ebenfalls bestätigt werden. Die mit dem Vibrometersystem ermittelten Auslenkungen bei Raumtemperatur wurden mit denen aus anderen Arbeiten an Quarz-Resonatoren verglichen, die in derselben Größenordnung liegen.

Der Vergleich mit den theoretisch zu erwartenden Verhältnissen der Auslenkungen von Grund- und Oberton ergibt jedoch Abweichungen. Diese können durch das Auftreten von Nebenmoden begründet sein, die eine Verringerung der für die Auslenkung verantwortlichen Schwingungsenergie verursachen. Eine weitere mögliche Ursache ist die Nicht-Linearität des  $Q$ -Faktors bei den hier verwendeten hohen Anregungsspannungen.

---

Die gemessenen Schwingungsprofile wurden darüber hinaus mit einem von Martin und Hager [108] an Quarz-Resonatoren ermittelten Verhältnis der maximalen Amplitude zur Amplitude am Elektrodenrand verglichen. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Kopplungskoeffizienten von Quarz und Langsit stimmen die Ergebnisse sehr gut überein.

Mit Messungen bei 600 °C wird die verstärkte Dämpfung bei erhöhter Temperatur durch eine stark verringerte Schwingungsamplitude deutlich. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den  $Q$ -Faktoren wider. Die bei den Stimmgabeln beobachtete abweichende Temperaturabhängigkeit von  $Q$ -Faktor und der Auslenkung im Bereich hoher Temperaturen kann auch hier anhand der Ergebnisse vermutet werden.

Weiterhin wurde der Einfluss der Elektrodengeometrien auf das Schwingungsprofil untersucht. Durch eine Vergrößerung der Elektrodenfläche ergibt sich eine Verschlechterung des *Energy Trappings* und somit ein breiteres Profil. Die bestimmten relativen Änderungen des Elektrodendurchmessers decken sich mit Ergebnissen aus elektrischen Impedanzmessungen. Die Dicke der Elektroden hat ebenfalls einen Einfluss auf das Schwingungsprofil, da mit zunehmender Elektrodenmasse die Schwingungsenergie stärker auf das Zentrum der Elektrode beschränkt wird.

Durch die hier verwendete Methode, die Änderung des effektiven Elektrodendurchmessers mit Hilfe der Leitfähigkeitsänderung einer Ceroxid-Schicht zu bewirken, zeigt sich ebenfalls, dass das hier verwendete Messsystem Änderungen von Sensorschichteigenschaften nachweisen kann. Die daraus resultierenden Informationen über die  $p_{O_2}$ -abhängigen Änderungen der Amplitudenverteilung eines Resonators können maßgeblich zur Verbesserung der Elektroden- und Sensorschichtgeometrien von Gassensoren für den Hochtemperaturbereich beitragen.

### **Dotiertes Ceroxid**

Die chemo-mechanische Expansion von einer dünnen PCO-Schicht wurde mit dem Vibrometer bestimmt. Um die aus der Expansion resultierende Substratverbiegung bei dieser Messung nicht als Überlagerung der Expansion zu detektieren, wurde ein Probenhalter mit sehr geringer Auflagefläche verwendet. Zusätzlich wurde auch die Verbiegung der Probe betrachtet. Um ein Maß für die Umformung von chemischer Expansion der PCO-Schicht in die Verbiegung der gesamten Probe abzuschätzen, wurde unter den gegebenen Bedingungen das Verhältnis von Substratverbiegung und Schichtexpansion  $x_V/x_S = 7$  ermittelt.

Weiterhin wurden die Abhängigkeiten der Verbiegung von der Temperatur und der Anregungsspannung bestimmt. Die Anregungsspannung entspricht dabei einem Sauerstoff-Partialdruck in der Umgebung. Die ermittelten Abhängigkeiten der Verbiegung vom Sauerstoff-Partialdruck und der Temperatur bestätigen die Tendenzen der in der Literatur beschriebenen chemo-mechanischen Expansion. Chen *et al.* ermittelten die Diffusionskoeffizienten von dem auch hier verwendeten PCO10 und identifizierten daraus den Oberflächenaustausch als den die Sauerstoff-Diffusion limitierenden Transportschritt. Die Messung der Expansion des PCO, die geringer ausfällt als die erwartete Maximalauslenkung im Gleichgewichtszustand, sowie die Abhängigkeit der Verbiegung vom Sauerstoff-Partialdruck bekräftigen dies.

Für verschieden dicke PCO-Schichten ergibt sich eine zunehmende Verbiegung der Probe mit zunehmender Schichtdicke. Dies entspricht den Erwartungen, die sich aus den Betrachtungen von Wafer-Verbiegungen durch aufgebrachte Schichten ergeben. Durch äquivalente Messungen an einer unbeschichteten YSZ-Probe kann bestätigt werden, dass es sich bei dem gemessenen Verbiegungseffekt um ein Resultat der Expansion der PCO-Schicht handelt. Mit den noch zu bestimmenden Werten für den E-Modul und die Schichtspannung können vergleichende Berechnungen der theoretisch zu erwartenden Verbiegung des Substrates erfolgen. Es ist hier gezeigt worden, dass ein chemo-mechanischer Effekt vorliegt, der nicht nur unter reduzierender Atmosphäre als statische Auslenkung auftritt, sondern auch durch eine Wechsellspannung periodisch induziert werden kann. Mit nur sehr geringen Anregungsspannungen im Bereich einiger 100 mV kann bereits eine Substratverbiegung im Bereich einiger 10 nm erzielt werden.

Die Messergebnisse zeigen, dass das Vibrometer eine geeignete Messmethode zur Charakterisierung piezoelektrischer Biegeschwinger und Scherschwinger darstellt. Durch die Möglichkeit der orts aufgelösten Charakterisierung können die Elektroden- und Sensorschichtdesigns und somit die Empfindlichkeit von Sensoren weiter verbessert werden. Bestehende Theorien und Simulationen können experimentell verifiziert werden. Insbesondere die Erschließung des Hochtemperaturbereichs wird ermöglicht.

## Ausblick

Das hier entwickelte Messsystem eröffnet einen weiten Bereich neuer Charakterisierungsmöglichkeiten. Das Schwingungsverhalten von Resonatoren mit und ohne aktive Schichten wurde untersucht. Diesbezüglich sind weitergehende Un-

---

tersuchungen mit unterschiedlichen Schichtmaterialien und -Geometrien von großem Interesse, letzteres insbesondere auch für die Obertöne. Es können unter anderem Sensorarrays hinsichtlich ihrer Schwingungseigenschaften, wie zum Beispiel die Kopplung untereinander, untersucht und verbessert werden. Eine Verbesserung von Gassensoren über eine komplexere Strukturierung der Sensorschichten ist ebenfalls möglich. Detaillierte Aussagen über die genauen Abhängigkeiten des *Energy Trappings* von zusätzlichen Einflüssen durch die elastischen Eigenschaften der Sensorschicht etc. können mit dem System getroffen werden.

Bei der Untersuchung der Expansion von dotierten Ceroxid-Schichten zeigte sich eine signifikante resultierende Verbiegung des Substrates. Es ist also denkbar, diesen Effekt weitergehend zu nutzen, um Aktuatoren mit kleinen Ausdehnungen für den Hochtemperaturbereich zu konzipieren. Dabei sind Ventile oder Einspritzdüsen, Nano-Pumpen in Form von Membranschwingern, aber auch stellbare Spiegel- oder Linsensysteme nur einige der Möglichkeiten. Ebenfalls könnte die statische Ausdehnung in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck als Schalter verwendet werden.



# Anhang A

## Der Doppler-Effekt

Bei einem Laser-Doppler-Vibrometer beruht die Interferometrie auf dem Doppler-Effekt<sup>1</sup>. Dieser Effekt beschreibt die Veränderung der Frequenzen von Wellen, wenn eine Relativbewegung zwischen der Quelle Q der Welle und dem Empfänger bzw. Beobachter B besteht [39]. Im Fall von Schallwellen, die sich in einem Medium (z. B. Luft) ausbreiten, muss für die Beschreibung des Doppler-Effektes unterschieden werden, ob sich die Quelle in Relation zum ruhenden Empfänger bewegt, oder der Empfänger in Relation zur ruhenden Quelle [40]. Im Fall der bewegten Quelle werden die von der Quelle ausgehenden Wellen vor der Quelle komprimiert und hinter der Quelle gestreckt (vgl. Abb. A.1 a)). Dabei verändert sich die Wellenlänge  $\lambda$  zu  $\lambda' = (v \mp v_Q)\tau$ , bei gleichbleibender Geschwindigkeit des Wellenzuges  $v$ . Während der Periode  $\tau$  verschiebt sich die Quelle um  $v_Q\tau$ . Die vom Beobachter empfangene Frequenz verändert sich entsprechend zu

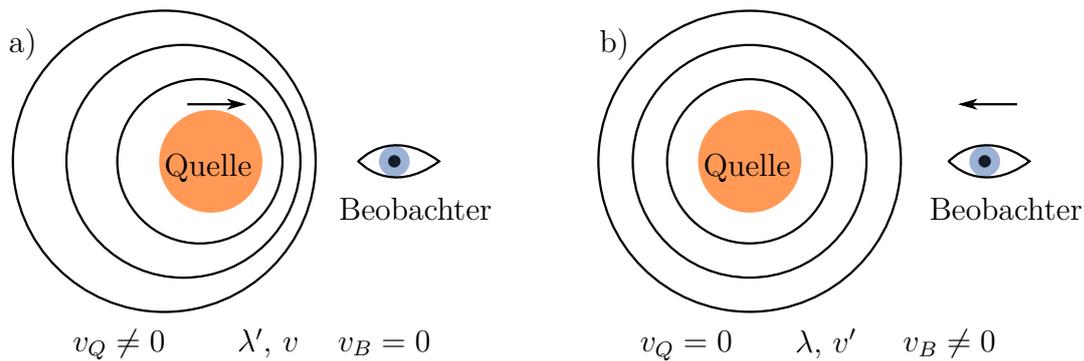
$$f'_B = \frac{v}{\lambda'} = \frac{v}{(v \mp v_Q)\tau} = \frac{1}{(1 \mp v_Q/v)} f_0. \quad (\text{A.1})$$

Mit  $f_0 = 1/\tau$  der ursprünglichen Frequenz der Welle.

Ruht die Quelle relativ zum Medium, während sich der Beobachter mit  $v_B$  auf sie zu bewegt (Abb. A.1 b)), bleibt die Wellenlänge unverändert wohingegen sich die Geschwindigkeit des Wellenzuges für den Beobachter zu  $v' = v \pm v_B$

---

<sup>1</sup>Christian Johann Doppler (\* 1803, Salzburg; †1853, Venedig), österreichischer Mathematiker und Physiker. Der 1842 von ihm entdeckte Effekt bezog sich damals auf die Farbverschiebung bei Doppelsternsystemen.



**Abbildung A.1: Doppler-Effekt** – Schematische Darstellung des Doppler-Effekts.

ändert. Die gemessenen Frequenzen ergeben sich damit zu:

$$f' = \frac{v \pm v_B}{\lambda} = f_0 \left( 1 \pm \frac{v_B}{v} \right) \quad (\text{A.2})$$

Die Frequenzverschiebung  $f_D = f' - f_0$  ist die sogenannte Doppler-Verschiebung. Eigentlich kann nur für Schallwellen unterschieden werden, ob sich Quelle oder Beobachter bewegt, da hier die Bewegung relativ zum Medium Luft zu betrachten ist. Für Lichtwellen existiert kein Medium und somit ist die Frequenzverschiebung nur abhängig von der Relativbewegung von B und Q zueinander. In solchen Fällen müsste relativistisch gerechnet werden, um die Zeitdilatation zu berücksichtigen. Da hier aber die Geschwindigkeit des Messobjektes immer sehr viel kleiner als die Lichtgeschwindigkeit ist ( $v \ll c$ ) genügt in Näherung die klassische Beschreibung des Doppler-Effekts.

# Anhang B

## Piezelektrische Materialgleichungen und Abhängigkeiten

Um die Anwendungsmöglichkeiten piezelektrischer Resonatoren deutlich zu machen, sind hier die Abhängigkeiten und relevanten piezelektrischen Größen dargestellt. Zur Verkürzung der Schreibweise wird hier die Einstein'sche Summenkonvention genutzt. Der piezelektrische Effekt lässt sich durch lineare Materialgesetze beschreiben. Eine ausführliche Herleitung ist in [161] zu finden.

Die Materialgesetze beziehen sich auf die elektrische Verschiebung  $\bar{D}$

$$D_i = d_{kij}T_{kj} + \varepsilon_{ik}^T E_k \quad (\text{B.1})$$

und die mechanische Dehnung  $\bar{S}$

$$S_{ij} = d_{kij}E_k + s_{ijkl}^E T_{kl}. \quad (\text{B.2})$$

Die physikalischen Größen sind die mechanische Spannung  $T_{kl}$ , das elektrische Feld  $E_k$ , der piezelektrische Tensor  $d_{kij}$ , der dielektrische Tensor  $\varepsilon_{ik}$  und die Nachgiebigkeit  $s_{ijkl}$ <sup>1</sup>.

Die Gleichungen spiegeln den o. g. Zusammenhang zwischen der Polarisierung des Materials, der elektrischen Feldstärke und der mechanischen Verformung

---

<sup>1</sup>Der obere Index T bzw. E bedeutet, dass die Größen als unabhängige Variablen für dieses System zu betrachten sind.

wider. Weiterhin ergeben sich folgende Abhängigkeiten für die piezoelektrischen Größen: Aus Gl. (B.2) folgt für die Annahme, dass keine externe mechanische Spannung vorliegt, der piezoelektrische Koeffizient zu

$$d_{kij} = \frac{S_{ij}}{E_k}. \quad (\text{B.3})$$

Für den Fall planparalleler Scheiben mit einer Dicke  $x$  und dem elektrischen Feld senkrecht zu den Oberflächen folgt das elektrische Feld proportional zur angelegten Spannung  $U^A$

$$E_k = \frac{U^A}{x_k}. \quad (\text{B.4})$$

Die mechanische Dehnung in eine Raumrichtung entspricht der Längenänderung  $dx$  des Materials bezogen auf die ursprüngliche Länge  $x$ :

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{dx_i}{x_j} + \frac{dx_j}{x_i} \right). \quad (\text{B.5})$$

Werden nur Dehnungen und keine Scherungen des Kristalls betrachtet, so gilt  $i = j$  und es folgt

$$S_{ii} = \frac{dx_i}{x_i}. \quad (\text{B.6})$$

Durch Einsetzen ergibt sich

$$d_{kii} = \frac{dx_i}{x_i} \frac{x_k}{U^A}. \quad (\text{B.7})$$

Somit ist die mechanische Dehnung direkt abhängig von der angelegten Spannung. Der piezoelektrische Tensor korreliert diese beiden Größen und die Einträge des Tensors definieren die Stärke der mechanischen Verformung.

# Anhang C

## Zirkonoxid als Sauerstoff-Pumpe

Eine typische Anwendung von Zirkonoxid ist der Sauerstoff-Sensor zur Bestimmung des Sauerstoff-Partialdrucks im Abgas von Kraftfahrzeugen (Lambda-Sonde). Diese potentiometrischen Sensoren bestehen häufig aus Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid ( $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ , YSZ) und arbeiten nach dem Prinzip einer Nernst-Zelle. Besteht zwischen den beiden Seiten des Metalloxids ein Sauerstoff-Partialdruckunterschied, so resultiert aufgrund der unterschiedlichen Sauerstoff-Ionenkonzentration eine Potentialdifferenz. Über die Nernst-Gleichung kann diese SONDENSpannung in den Partialdruck umgerechnet werden.

$$\frac{RT}{4F} \cdot \ln \left( \frac{p'_{\text{O}_2}}{p''_{\text{O}_2}} \right) = U. \quad (\text{C.1})$$

Die eingesetzten Parameter sind die ideale Gaskonstante  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$ , die Faraday-Konstante  $F = 96485,336 \text{ C}/\text{mol}$ ,  $p'_{\text{O}_2}$  und  $p''_{\text{O}_2}$  die Sauerstoff-Partialdrücke auf beiden Seiten der Sonde. Üblicherweise wird als Referenzgas auf der einen Seite Luft benutzt, mit  $p'_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ bar}$ .

Der genannte Effekt lässt sich auch in umgekehrter Richtung als Sauerstoff-Ionenpumpe verwenden [162]. Liegt an einer Zirkonoxid-Membran ein elektrisches Potential an, so werden Sauerstoff-Ionen im YSZ zur positiven Elektrode driften. Die in dieser Arbeit verwendete Pumpe wurde für die Regelung von Sauerstoff-Partialdrücken in Öfen innerhalb der Arbeitsgruppe entwickelt und ermöglicht es, den  $p_{\text{O}_2}$  zwischen 0,2 und  $10^{-20} \text{ bar}$  mit einer Genauigkeit von  $10^{-0,02} \text{ bar}$  zu regeln [162].

Das zugrundeliegende Prinzip wird hier auch genutzt, um die Reduktion des PCO herbeizuführen, wie es in Kap. 4.2.4 beschrieben ist.

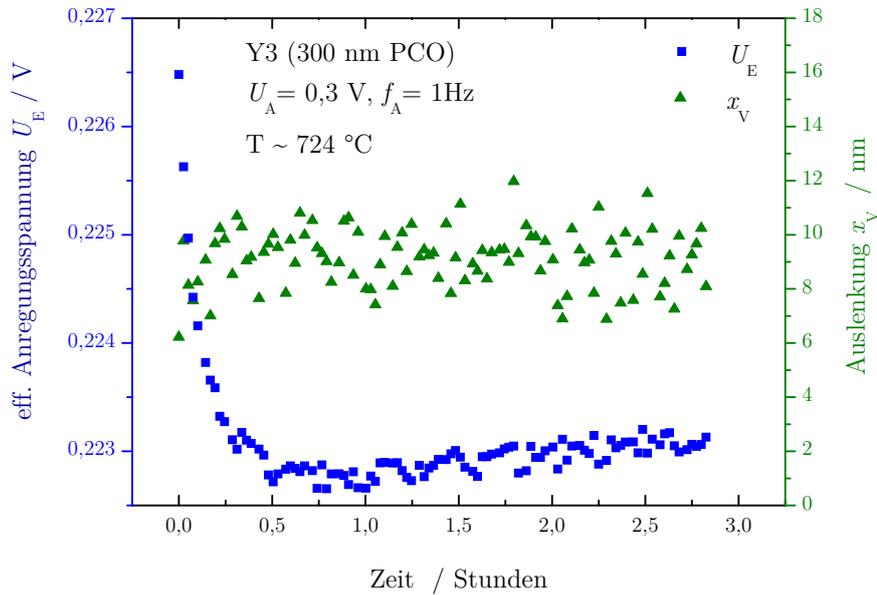


# Anhang D

## Änderung der Anregungsspannung / $p_{\text{O}_2}$

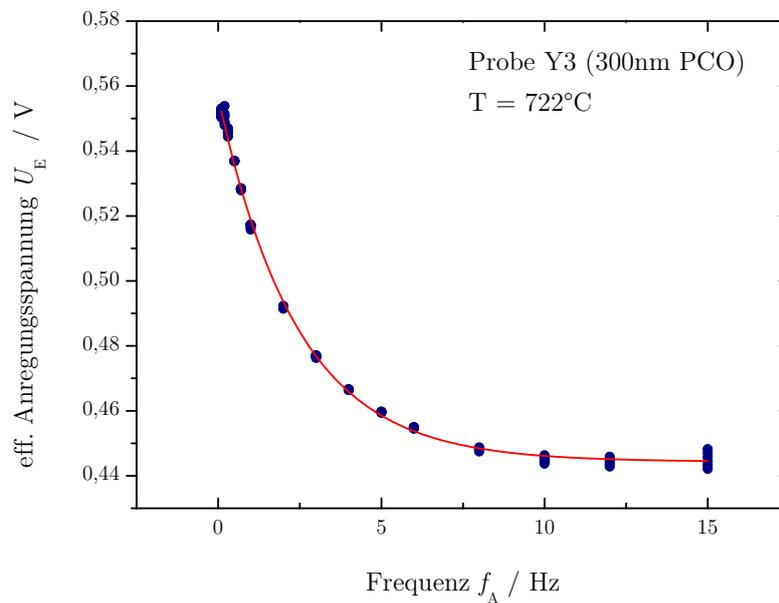
Die hier verwendete Probe, bestehend aus dem Ionenleiter YSZ, dem gemischt elektronisch-ionisch leitenden PCO und den Elektroden stellt ein System mit einer frequenzabhängigen Impedanz dar. Daraus resultieren verschiedene Abhängigkeiten der physikalischen Parameter der Probe. Die Abhängigkeiten vom Sauerstoff-Partialdruck, der Schichtdicke und der Temperatur wurden von Chen *et al.* mittels Impedanzspektroskopie bestimmt [116]. Der Volumenwiderstand des YSZ wurde dabei als unabhängig vom Sauerstoff-Partialdruck ermittelt. Der Volumenwiderstand des PCO  $R_{\text{PCO}}$  nimmt mit steigender Temperatur ab. Die Autoren beschreiben eine Abnahme von etwa 400 auf  $55 \Omega/\text{cm}^2$  bei einer Temperaturerhöhung von  $560^\circ\text{C}$  bis  $660^\circ\text{C}$ .  $R_{\text{PCO}}$  ist jedoch unabhängig von der Schichtdicke, so dass der Ionen-Transport durch die Schicht nicht der bestimmende Faktor für den Widerstand der Schicht ist, sondern die Kinetik des Oberflächenaustauschs als dominierende Ursache ermittelt wurde. Für die  $p_{\text{O}_2}$ -Abhängigkeit des spezifischen Volumenwiderstandes wurden zwei verschiedene Bereiche unterschiedlicher Abhängigkeit ermittelt. Für  $p_{\text{O}_2}$  von 1 bis  $10^{-3}$  ist  $R_{\text{PCO}} \propto p_{\text{O}_2}^{-1/3}$ . Für geringere Partialdrücke gilt  $R_{\text{PCO}} \propto p_{\text{O}_2}^{-1}$ . Die aus dem Ersatzschaltbild ermittelte Kapazität wurde der chemischen Kapazität zugeordnet, die abhängig ist von der Konzentration der Sauerstoff-Leerstellen und somit vom  $p_{\text{O}_2}$ . Die verwendeten porösen Silber-Elektroden liefern ebenfalls einen frequenzabhängigen Beitrag zur Impedanz des Systems.

Die zeitabhängige Änderung der Anregungsspannung, die hier die Änderung des Gesamtwiderstands repräsentiert, ist in Abb. D.1 (linke Achse) dargestellt. Anhand der Daten kann eine Verringerung der effektiven Spannung um ein



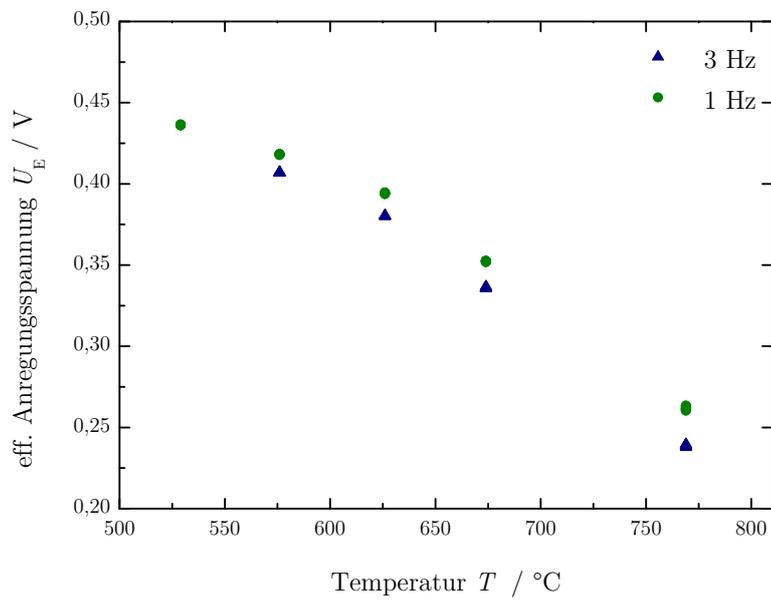
**Abbildung D.1: Effektive Anregungsspannung** – Zeitabhängigkeit der effektiven Anregungsspannung  $U_E$  und der Auslenkung  $x$  bei  $U_A = \text{const} = 0,3 \text{ V}$  und einer Bias-Spannung von  $0,2 \text{ V}$ , gemessen an Probe Y3 mit  $1 \text{ Hz}$ .

$\Delta U_E(t)$  von etwa  $3 \text{ mV}$  festgestellt werden. Nach etwa  $30 \text{ min}$  sinkt  $U_E$  von  $226,5$  auf  $222,8 \text{ mV}$  ab, um danach einen leichten Anstieg auf  $223,1 \text{ mV}$  aufzuweisen. Die größte Änderung des Widerstandes der Probe durch die elektrische Anregung erfolgt demnach innerhalb der ersten halben Stunde. Die Dauer einer einzelnen Messung beträgt  $86,5 \text{ s}$ , so dass sich bei  $10$  Messwiederholungen eine Abweichung von  $\Delta U_E = 0,16 \text{ mV}$  ergibt. Der Einfluss auf die Auslenkung  $\Delta x(U_E(t))$  innerhalb einer Messung ist demnach zu vernachlässigen, wie es auch anhand der Auslenkungsdaten in Abb.D.1 (rechte Achse) zu erkennen ist. Selbst für eine gesamte Messreihe, die bis zu mehreren Stunden dauern kann, ist der Einfluss der zeitlichen Änderung der Anregungsspannung gering im Vergleich zur Streuung der Messdaten durch andere Einflüsse, wie Temperatur oder Fehlerquellen des Vibrometers. Als Ursache dieses zeitabhängigen Effekts wird eine langsame, kontinuierliche Verschiebung von Ladungsträgern im Material bis zu einem Gleichgewichtszustand vermutet. Diese wird durch den Offset der angelegten Spannung verursacht und wird als unabhängig von der Amplitude und der Frequenz angenommen.



**Abbildung D.2: Effektive Anregungsspannung** – Frequenzabhängigkeit der effektiven Anregungsspannung  $U_E$  bei  $U_A = \text{const} = 0,45 \text{ V}$  und einer Bias-Spannung von  $0,35 \text{ V}$ , gemessen an Probe Y3.

Im Gegensatz dazu haben sowohl die Frequenz- als auch die Temperatur einen deutlich stärkeren Einfluss auf den Widerstand der Probe. Die Frequenzabhängigkeit von  $U_E$  ist in Abb. D.2 abgebildet. Hier ergibt sich eine Abhängigkeit von  $\Delta U_E(f) = 0,1 \text{ V}$  in einem Frequenzbereich von  $0,1$  bis  $15 \text{ Hz}$ . Hier spielen sowohl die genannten frequenzabhängigen elektrischen Parameter des Systems aus PCO und Elektroden eine Rolle, als auch die Kinematik der Diffusion innerhalb der Probe. Dabei haben der Oberflächen- und Grenzflächen-Austausch des Sauerstoffs den entscheidenden Einfluss. Durch die schnellere Diffusion bei erhöhter Temperatur sinkt der Widerstand der Probe und somit auch die effektive Anregungsspannung, wie es auch bei Chen *et al.* beschrieben wurde. In Abb. D.3 ist der hier gemessene Zusammenhang für  $f_A = 1$  und  $3 \text{ Hz}$  dargestellt. Bei einer Temperaturänderung um  $\Delta T = 193 \text{ °C}$  ergeben sich  $\Delta U_E(T) = 0,16 \text{ V}$  bei einer Anregung mit  $1 \text{ Hz}$  und  $0,17 \text{ V}$  bei  $3 \text{ Hz}$ .



**Abbildung D.3: Effektive Anregungsspannung** – Temperaturabhängigkeit der effektiven Anregungsspannung  $U_E$  bei  $U_A = \text{const} = 0,45 \text{ V}$  und einer Bias-Spannung von  $0,45 \text{ V}$ , gemessen an Probe Y3.

# Anhang E

## Gerätedaten

### Vibrometer und Controller

- He-Ne-Laser,  $\lambda = 0,63\mu m$
- Divergenz = 1 - 2 mrad
- Laser-Ausgangsleistung = 2 mW (Klasse IIa) - Austritt am Laserkopf < 1 mW (Klasse II)
- Resonatorlänge = 204 mm (2 Moden)
- Aufwärmzeit (zu 98 % der Leistung) = 15 min
- Effizienz = 0,03 %
- Lebensdauer = 15 000 Stunden
- Objektiv Long Range
- minimaler Arbeitsabstand 530 mm
- maximaler Arbeitsabstand abhängig von den Rückstreueigenschaften der Oberfläche. Bei ideal reflektierenden Oberflächen bis zu 300 m

**Tabelle E.1: Parameter der Vibrometer-Decoder** – Gerätedaten der Decoder VD-09, VD-05 und DD-900 [124]

	Max. Geschwindigkeit bzw. Weg		Frequenz- bereich / Hz		Auflösung
	kleinste Range	größte Range	min.	max.	typisch
VD-09	0,1 m/s	10 m/s	0,0	2,5 M	$0,02 - 0,60 \mu\text{m}/(\text{s}\sqrt{\text{Hz}})$
VD-05	0,5 m/s	3 m/s	0,5	10,0 M	$< 3 \mu\text{m}/(\text{s}\sqrt{\text{Hz}})$
DD-900	$1,0 \mu\text{m}$	$100\,000 \mu\text{m}$	0,0	2,5 M	$< 0,5 \text{ pm}/\sqrt{\text{Hz}}$

## AD-Karten

### NI PCI-5122, Messkarte

- Anzahl der Kanäle 2
- Eingangsimpedanz  $1 \text{ M}\Omega$ ,  $50 \Omega$
- Maximaler Spannungseingang  $5 V_{0p}$  bei  $50 \Omega$  und  $10 V_{0p}$  bei  $1 \text{ M}\Omega$
- Kopplung AC und DC

Die höchste messbare Signalfrequenz beträgt  $100 \text{ MHz}$  bei einer maximalen Amplitude des Eingangssignals von  $10 V_{0-p}$ . Ab Werk sind bei dieser Wandlerkarte Anti-Aliasing-Filter eingebaut, sowie interne und externe Trigger möglich. Die Karte besitzt einen Onboard Speicher mit  $32 \text{ MB}$  pro Kanal bei 2 Eingangskanälen (simultan) mit 14-bit-Auflösung pro Kanal [163].

### NI PCIe-6321, Positionierkarte

[163] Eingang:

- Anzahl der Kanäle 8 (differentiell), bzw. 16 (single ended)
- Auflösung 16 bits
- Sampling Rate  $250 \text{ kS/s}$
- Maximaler Spannungseingang  $10 V_{0-p}$
- Minimale Auflösung der Eingangsspannung  $72 \mu V_{0-p}$

---

Ausgang:

- Anzahl der Kanäle 2
- Auflösung 16 bits
- Maximaler Spannungsausgang  $10 V_{0-p}$
- Maximale Auflösung der Ausgangsspannung  $3,27 mV_{0-p}$

# Programme

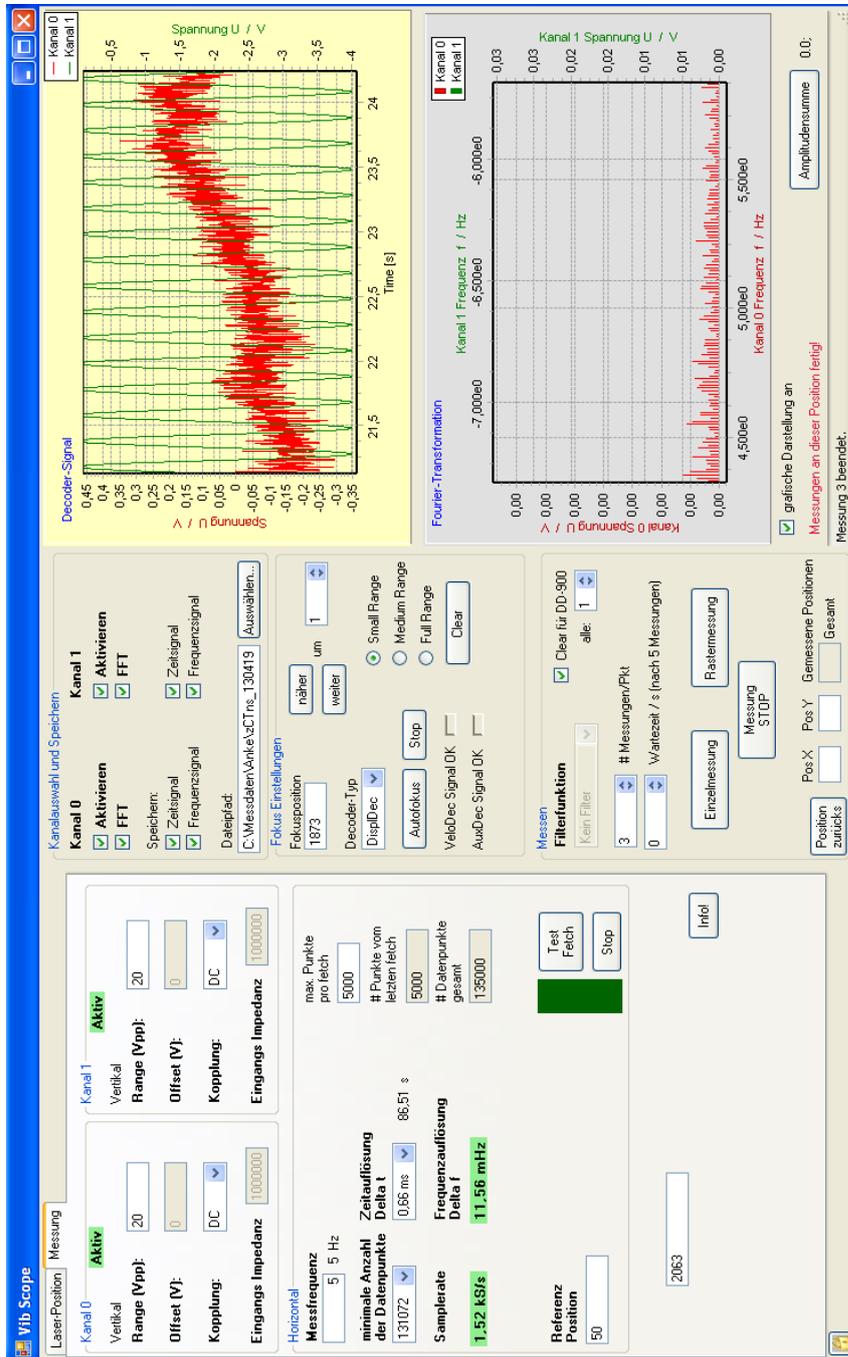


Abbildung E.1: Messprogramm - Screen Shot des Messprogramms und der einzelnen Geräteprogramme.

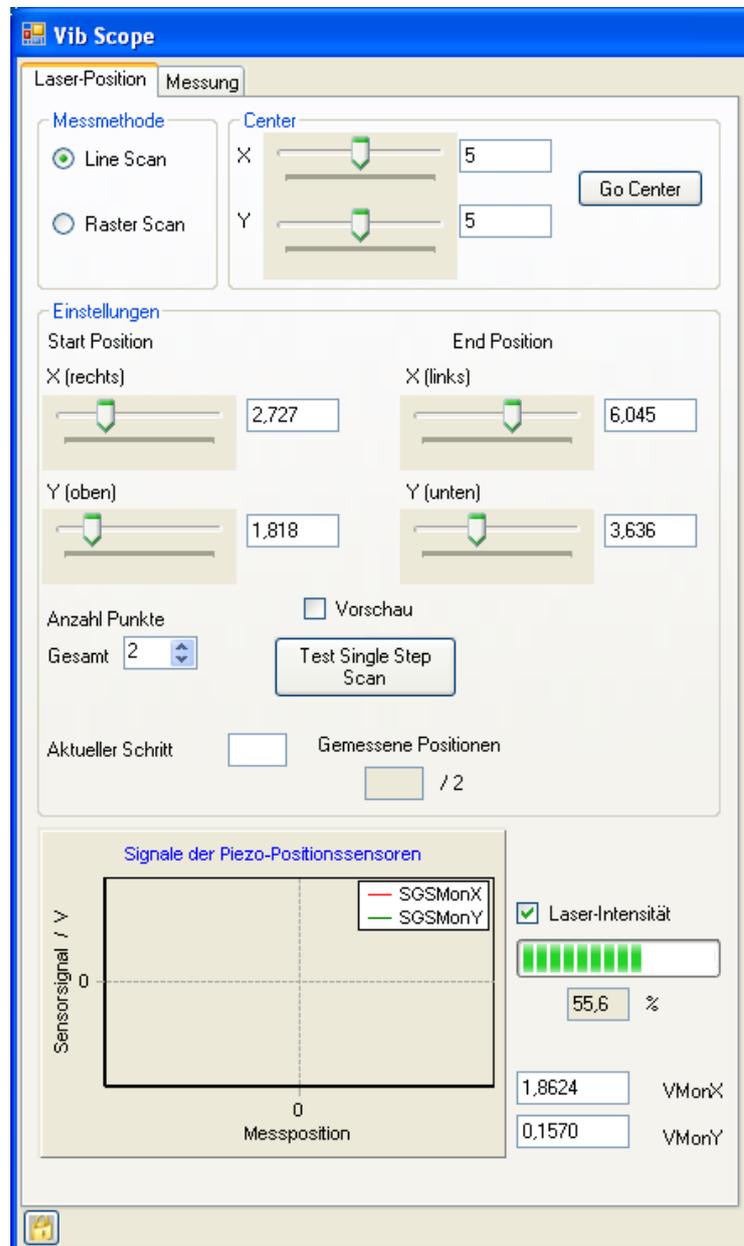


Abbildung E.2: Spiegelstellsystemprogramm – Screen Shot des Programmteils zur Steuerung der Spiegelpositionen.



# Symbolverzeichnis

Tabelle E.2: Verzeichnis häufig verwendeter Symbole.

Bezeichnung	Physikalische Größe	Einheit
$v$	Geschwindigkeit	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$
$f$	Frequenz	Hz
$c$	Lichtgeschwindigkeit, 299 792 458 m/s	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$
$f_D$	Doppler-Verschiebung	Hz
$\lambda$	Wellenlänge	m
$T$	Messzeit	s
$N$	Anzahl der Messpunkte, Stützstellen der FFT	
$\Delta t$	Zeitintervall zwischen zwei Messpunkten	s
$F$	Abtastfrequenz	Hz
$\Delta f$	Frequenzauflösung	Hz
$\omega$	Kreisfrequenz	Hz
$\eta$	Viskosität	$\frac{\text{Ns}}{\text{m}^2}$
$\sigma$	elektrische Leitfähigkeit	$\frac{1}{\Omega\text{m}}$
$Q$	$Q$ -Faktor, Gütefaktor	
$Y$	Admittanz	$\frac{1}{\Omega}$
$\rho$	Dichte	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
$D_i$	dielektrische Verschiebung	$\frac{\text{As}}{\text{m}^2}$

**Tabelle E.2: Verzeichnis häufig verwendeter Symbole.** (Fortsetzung)

Bezeichnung	physikalische Größe	Einheit
$T_{kj}$	mechanische Spannung	$\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$
$E_k$	elektrisches Feld	$\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$
$S_{ij}, S_\lambda$	mechanische Dehnung	m
$d_{kij}$	piezoelektrischer Tensor	$\frac{\text{V}}{\text{m}}$
$\varepsilon_{ik}$	dielektrischer Tensor	$\frac{\text{As}}{\text{Vm}}$
$s_{ijkl}, s_{ij}$	Nachgiebigkeit	$\frac{\text{m}^2}{\text{N}}$
$c_{ijkl}, c_{ij}$	Steifigkeit	$\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$
$\Delta x, x$	mechanische Ausdehnung/Auslenkung	m
$F_n$	Faktor der Resonanzfrequenzen verschiedener Schwingungsmoden	
$S_m, S(r, \theta)$	mittlere, bzw. lokale Masseempfindlichkeit	$\frac{\text{m}^2 \text{Hz}}{\text{kg}}$
$p_{\text{O}_2}$	Sauerstoff-Partialdruck	bar
$\alpha_C$	chemischer Expansionskoeffizient	
$\varepsilon_C$	chemische Expansion	
$E$	Elastizitätsmodul	$\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$
$\mu_{ij}$	Poisson-Zahl	
$\alpha$	Winkel der Probe zum Laserstrahl	°
$U_A, U^A$	elektrische Anregungsspannung	V
$U_E$	effektive Anregungsspannung	V
$f_A$	Anregungsfrequenz	Hz
$\langle \tilde{U} \rangle$	Mittelwert des Signalrauschens	V
$\tilde{\sigma}$	Standardabweichung des Signalrauschens	V

# Literaturverzeichnis

- [1] G. Sauerbrey, *Verwendung von schwingquarzen zur wägung dünner schichten und zur mikrowägung*, Zeitschr. Phys. A: Hadron. Nucl. **155**, 206 (1959)
- [2] A. C. Hillier und M. D. Ward, *Scanning electrochemical mass sensitivity mapping of the quartz crystal microbalance in liquid media*, Anal. Chem. **64**(21), 2539 (1992)
- [3] P. Cumpson und M. Seah, *The quartz crystal microbalance; radial/polar dependence of mass sensitivity both on and off the electrodes*, Meas. Sci. Technol. **1**, 544 (1990)
- [4] F. Josse, Y. Lee, S. Martin und R. Cernosek, *Analysis of the radial dependence of mass sensitivity for modified-electrode quartz crystal resonators*, Anal. Chem. **70**(2), 237 (1998)
- [5] G. Douchet, F. Sthal, E. Bigler, R. Bourquin und T. Leblois, *Resonant langasite microsensors for atomic force microscopy*, in *Proceed. of IEEE Frequ. Contr. Symp. 2009, Joint with the 22nd Europ. Frequ. and Time Forum*, 826–830 (2009)
- [6] J. Rabe, S. Buttgenbach, J. Schroder und P. Hauptmann, *Monolithic miniaturized quartz microbalance array and its application to chemical sensor systems for liquids*, Sensors Journal, IEEE **3**(4), 361 (2003)
- [7] R. Lucklum und P. Hauptmann, *Acoustic microsensors – the challenge behind microgravimetry*, Anal. Bioanal. Chem. **384**(3), 667 (2006)
- [8] X. Jin, Y. Huang, A. Mason und X. Zeng, *Multichannel monolithic quartz crystal microbalance gas sensor array*, Anal. Chem. **81**(2), 595 (2009)

- [9] S. Tadigadapa und K. Mateti, *Piezoelectric MEMS sensors: State of the art and perspectives*, Meas. Sci. Technol. **20**(9), 092001 (2009)
- [10] J. Sauerwald, M. Schulz, D. Richter und H. Fritze, *Micromachined piezoelectric structures for high-temperature sensors*, J. Electroceram. **22**(1-3), 180 (2009)
- [11] D. Richter, J. Sauerwald, H. Fritze, E. Ansorge und B. Schmidt, *Miniaturized resonant gas sensors for high-temperature applications*, in *Proceed. of 2008 IEEE Sens.*, 1536 –1539 (2008)
- [12] D. Richter, H. Fritze, T. Schneider, P. Hauptmann, N. Bauersfeld, K.-D. Kramer, K. Wiesner, M. Fleischer, G. Karle und A. Schubert, *Integrated high temperature gas sensor system based on bulk acoustic wave resonators*, Sens. Act. B: Chemical **118**(1-2), 466 (2006)
- [13] B. A. Martin und H. E. Hager, *Velocity profile on quartz crystals oscillating in liquids*, J. Appl. Phys. **65**(7), 2630 (1989)
- [14] I. Efimov, A. R. Hillman und J. W. Schultze, *Sensitivity variation of the electrochemical quartz crystal microbalance in response to energy trapping*, Electrochim. Acta **51**(12), 2572 (2006)
- [15] D. Johannsmann und L.-O. Heim, *A simple equation predicting the amplitude of motion of quartz crystal resonators*, J. Appl. Phys. **100**(9), 094505 (2006)
- [16] B. Borovsky, B. L. Mason und J. Krim, *Scanning tunneling microscope measurements of the amplitude of vibration of a quartz crystal oscillator*, J. Appl. Phys. **88**(7), 4017 (2000)
- [17] H. Fritze, *High temperature piezoelectric materials: Defect chemistry and electro-mechanical properties*, J. Electroceram. **17**(2-4), 625 (2006)
- [18] M. Schulz, J. Sauerwald, D. Richter und H. Fritze, *Electromechanical properties and defect chemistry of high-temperature piezoelectric materials*, Ionics **15**(2), 157 (2009)
- [19] H. Fritze, O. Schneider, H. Seh, H. L. Tuller und G. Borchardt, *High temperature bulk acoustic wave properties of langasite*, Phys. Chem. Chem. Phys. **5**(23), 5207 (2003)

- [20] K. Saeki, A. Tesigahara, Y. Ohtsuka, A. Umeda und T. Hattori, *Evaluation of dynamic displacement characteristics of a piezoelectric composite using a laser interferometer*, in *Proceed. of 5th Intern. Symp. Micro Mach. Human Sci.*, 139 (1994)
- [21] P. Sanz, J. Hernando, J. Vázquez und J. L. Sánchez-Rojas, *Laser vibrometry and impedance characterization of piezoelectric microcantilevers*, *J. Micromech. Microeng.* **17**(5), 931 (2007)
- [22] R. G. Sabat, P. Rochon und B. K. Mukherjee, *Quasistatic dielectric and strain characterization of transparent relaxor ferroelectric lead lanthanum zirconate titanate ceramics*, *J. Appl. Phys.* **104**(5), 054115 (2008)
- [23] M. J. Rudd, *Measurement of fluid and surface velocities*, patent 3548655 (1970)
- [24] P. Castellini, M. Martarelli und E. Tomasini, *Laser doppler vibrometry: Development of advanced solutions answering to technology's needs*, *Mech. Syst. Signal Pr.* **20**(6), 1265 (2006)
- [25] W. J. Staszewski, B. C. Lee und R. Traynor, *Fatigue crack detection in metallic structures with lamb waves and 3D laser vibrometry*, *Meas. Sci. Technol.* **18**(3), 727 (2007)
- [26] H. H. Nassif, M. Gindy und J. Davis, *Comparison of laser Doppler vibrometer with contact sensors for monitoring bridge deflection and vibration*, *NDT & E International* **38**(3), 213 (2005)
- [27] Y.-C. Hsu, C.-C. Wu, C.-C. Lee, G. Cao und I. Shen, *Demonstration and characterization of PZT thin-film sensors and actuators for meso- and micro-structures*, *Sens. Act. A: Physical* **116**(3), 369 (2004)
- [28] C. Drabe, D. Kallweit, A. Dreyhaupt, J. Grahmann, H. Schenk und W. Davis, *Bi-resonant scanning mirror with piezoresistive position sensor for WVGA laser projection systems*, in *Proceed. of SPIE 8252, MOEMS and Miniaturized Systems XI*, Bd. 8252, 209–209 (2012)
- [29] A. L. Morales, A. J. Nieto, J. M. Chicharro und P. Pintado, *Automatic measurement of field-dependent elastic modulus and damping by laser Doppler vibrometry*, *Meas. Sci. Technol.* **19**(12), 125702 (2008)
- [30] N. Nakamura, H. Ogi und M. Hirao, *Elastic constants of chemical-vapor-deposition diamond thin films: resonance ultrasound spectroscopy with laser-Doppler interferometry*, *Acta Mater.* **52**(3), 765 (2004)

- [31] R. Herdier, D. Jenkins, E. Dogheche, D. Remiens und M. Sulc, *Laser Doppler vibrometry for evaluating the piezoelectric coefficient  $d_{33}$  on thin film*, Rev. Sci. Instrum. **77**(9), 093905 (2006)
- [32] G. Roebben, B. Basu, J. Vleugels, J. Van Humbeeck und O. Van der Biest, *The innovative impulse excitation technique for high-temperature mechanical spectroscopy*, J. Alloys Compd. **310**(1), 284 (2000)
- [33] K. Kano, K. Arakawa, Y. Takeuchi, M. Akiyama, N. Ueno und N. Kawahara, *Temperature dependence of piezoelectric properties of sputtered AlN on silicon substrate*, Sens. Act. A: Physical **130–131**(0), 397 (2006)
- [34] M. Davies, E. Aksel und J. L. Jones, *Enhanced high-temperature piezoelectric coefficients and thermal stability of Fe- and Mn-substituted  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. **94**(5), 1314 (2011)
- [35] A. Megriche, L. Lebrun und M. Troccaz, *Materials of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  type for high temperature acoustic piezo-sensors*, Sens. Act. A: Physical **78**(2-3), 88 (1999)
- [36] Y. Watanabe, S. Goka, T. Sato und H. Sekimoto, *Nonscanning measurements for determining in-plane mode shapes in piezoelectric devices with polished surfaces*, IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec. Frequ. Contr. **51**(5), 491 (2004)
- [37] M. P. Keating, *Geometric, physical and visual optics*, 2. Aufl., Butterworth-Heinemann (2002)
- [38] P. Hariharan, in M. Bass (Hg.), *Handbook of Optics*, Bd. 1, 3. Aufl., 32.1–32.24, McGraw Hill Companies (2010)
- [39] C. Doppler, *Ueber das farbige Licht der Doppelsterne und einiger anderer Gestirne des Himmels: Versuch einer das Bradley'sche Aberrations-Theorem als integrierenden Theil in sich schliessenden allgemeineren Theorie*, In Commission bei Borrosch & André (1842)
- [40] W. Demtröder, *Experimentalphysik 1*, Springer (2008)
- [41] D. Fröhlich, *Wellenoptik*, in G. Litfin (Hg.), *Technische Optik in der Praxis*, 3. Aufl., 35–68, Springer Berlin Heidelberg (2005)
- [42] Polytec, *Handbuch Vibrometer-Einpunkt-Messkopf OFV-505/-503*, Polytec GmbH, 76337 Waldbronn, Deutschland (2009)

- 
- [43] E. O. Brigham, *FFT - Schnelle Fourier Transformation*, 5. Aufl., R. Oldenbourg Verlag (1992)
- [44] G. Bergland, *A guided tour of the fast fourier transform*, IEEE Spectrum **6**(7), 41 (1969)
- [45] C. Shannon, *Communication in the presence of noise*, in *Proceed. of Inst. Radio Engin.*, Bd. 37, 10–21 (1949)
- [46] National Instruments Germany GmbH, 80339 München, <http://www.ni.com/tutorials/>, *Tutorials und Developer Support*
- [47] S. Schimpf, *Nasschemische Erzeugung einer Mikrostruktur in Langanisit ( $La_3Ga_5SiO_{14}$ )*, Diplomarbeit, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg (2005)
- [48] C. R. Tellier, T. G. Leblois und S. Durand, *Computer aided design of langasite resonant cantilevers: analytical models and simulations*, Europ. Phys. J.: Appl. Phys. **50**, 20303 (2010)
- [49] A. Arnau und D. Soares, *Fundamentals of piezoelectricity*, in A. Vives (Hg.), *Piezoelectric Transducers and Applications*, 2. Aufl., 1–38, Springer Berlin Heidelberg (2008)
- [50] H. Fritze, *High-temperature bulk acoustic wave sensors*, Meas. Sci. Technol. **22**(1), 012002 (2011)
- [51] H. Fritze, *High-temperature piezoelectric crystals and devices*, J. Electroceram. **26**(1-4), 122 (2011)
- [52] K. Karraii und R. Grober, *Piezo-electric tuning fork tip-sample distance control for near field optical microscopes*, Ultramicros. **61**(1), 197 (1995)
- [53] U. Rabe, K. Janser und W. Arnold, *Vibrations of free and surface-coupled atomic force microscope cantilevers: Theory and experiment*, Rev. Sci. Instrum. **67**(9), 3281 (1996)
- [54] *IEEE Standard on Piezoelectricity*, IEEE (1988)
- [55] S. Weigert, M. Dreier und M. Hegner, *Frequency shifts of cantilevers vibrating in various media*, Appl. Phys. Lett. **69**(19), 2834 (1996)
- [56] L. Rayleigh, *Xxiv. acoustical notes - vii*, Philosoph. Mag. Ser. 6 **13**(75), 316 (1907)

- [57] T. Rossing, D. Russell und D. Brown, *On the acoustics of tuning forks*, Am. J. Phys **60**(7), 620 (1992)
- [58] J. Yang und J. Kosinski, *Effects of piezoelectric coupling on energy mapping of thickness-shear modes*, IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec. Frequ. Contr. **51**(9), 1047 (2004)
- [59] G. Sauerbrey, *Messung von plattenschwingungen sehr kleiner amplitude durch lichtstrommodulation*, Zeitschr. Phys. A: Hadron. Nucl. **178**, 457 (1964)
- [60] H. Pulker, E. Benes, D. Hammer und E. Söllner, *Progress in monitoring thin film thickness with quartz crystal resonators*, Thin Solid Films **32**(1), 27 (1976)
- [61] C.-S. Lu und O. Lewis, *Investigation of film-thickness determination by oscillating quartz resonators with large mass load*, J. Appl. Phys. **43**(11), 4385 (1972)
- [62] E. Benes, M. Gröschl, W. Burger und M. Schmid, *Sensors based on piezoelectric resonators*, Sens. Act. A: Physical **48**(1), 1 (1995)
- [63] T. Lindenbauer und B. Jakoby, *Fully three-dimensional analysis of TSM quartz sensors immersed in viscous liquids*, in *Proceed. of IEEE Sens.*, 1249–1252 (2005)
- [64] W. Shockley, D. Curran und D. Koneval, *Trapped-energy modes in quartz filter crystals*, J. Acoust. Soc. Amer. **41**, 981 (1967)
- [65] P. J. Cumpson, *Quartz crystal microbalance: A new design eliminates sensitivity outside the electrodes, often wrongly attributed to the electric fringing field*, J. Vac. Sci. Technol. A: Vac., Surf., and Films **15**(4), 2407 (1997)
- [66] V. M. Mecea, *A new method of measuring the mass sensitive areas of quartz crystal resonators*, J. Phys. E: Sci. Instr. **22**(1), 59 (1989)
- [67] S. K. Sankaranarayanan, R. Singh und V. Bhethanabotla, *Computational design of quartz crystal nanobalance for uniform sensitivity distribution*, in *IEEE Sens.*, 1883–1886 (2010)
- [68] C. Kurosawa, S. Kurosawa, H. Aizawa und T. Horibe, *Computational simulation of vibration displacement on piezoelectric quartz crystal using finite element method*, in *Proceed. of the 2004 IEEE Int. Freq. Control Symp. and Expos.*, 554–557, IEEE (2004)

- [69] G. Sauerbrey, *Experimentelle Untersuchung der Dickenschwingschwingung piezoelektrisch angeregter Quarzplatten*, Dissertation, Technische Universität Berlin (1963)
- [70] O. Wolff, E. Seydel und D. Johannsmann, *Viscoelastic properties of thin films studied with quartz crystal resonators*, *Faraday Discuss.* **107**, 91 (1997)
- [71] D. Johannsmann, *Viscoelastic, mechanical, and dielectric measurements on complex samples with the quartz crystal microbalance*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 4516 (2008)
- [72] M. Kunze, K. R. Shull und D. Johannsmann, *Quartz crystal microbalance studies of the contact between soft, viscoelastic solids*, *Langmuir* **22**(1), 169 (2006)
- [73] D. S. Stevens und H. F. Tiersten, *An analysis of doubly rotated quartz resonators utilizing essentially thickness modes with transverse variation*, *J. Acoust. Soc. Am.* **79**(6), 1811 (1986)
- [74] S. Hertl, E. Benes, L. Wimmer und M. Schmid, *Investigation of quartz crystal thickness shear and twist modes using a new noninterferometric laser speckle measurement method*, in *Proceed. of 39th IEEE Annual Symp. on Frequ. Control. 1985*, 535–543 (1985)
- [75] H. F. Tiersten und R. C. Smythe, *An analysis of contoured crystal resonators operating in overtones of coupled thickness shear and thickness twist*, *J. Acoust. Soc. Amer.* **65**(6), 1455 (1979)
- [76] B. Johnke, *Emissions from waste incineration*, in J. Penman, D. Kruger und I. Galbally (Hg.), *Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories*, 455, Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (2000)
- [77] T. Nussbaumer, H. Hartmann, H. Hofbauer, J. Good, M. Kaltschmitt, J. Karl, H. Spliethoff und J. Werther, *Direkte thermo-chemische umwandlung (verbrennung)*, in M. Kaltschmitt, H. Hartmann und H. Hofbauer (Hg.), *Energie aus Biomasse*, 463–598, Springer Berlin Heidelberg (2009)
- [78] B. C. H. Steele und A. Heinzl, *Materials for fuel-cell technologies*, *Nature* **414**, 345 (2001)

- [79] J. Haines, O. Cambon, D. A. Keen, M. G. Tucker und M. T. Dove, *Structural disorder and loss of piezoelectric properties in alpha-quartz at high temperature*, Appl. Phys. Lett. **81**(16), 2968 (2002)
- [80] D. Richter, *Selektiver Gassensor auf Basis hochtemperaturstabiler piezoelektrischer Langasitresonatoren*, Dissertation, Technische Universität Clausthal (2011)
- [81] S. Ssakharov, I. Larionov und A. Medvedev, *Application of langasite crystals in monolithic filters operating in shear modes*, in *Proceed. of the 46th. IEEE Frequ. Contr. Symp.*, 713–723 (1992)
- [82] S. Zhang, Y. Zheng, H. Kong, J. Xin, E. Frantz und T. R. ShROUT, *Characterization of high temperature piezoelectric crystals with an ordered langasite structure*, J. Appl. Phys. **105**, 114107 (2009)
- [83] K. Shimamura, H. Takeda, T. Kohno und T. Fukuda, *Growth and characterization of lanthanum gallium silicate  $La_3Ga_5SiO_{14}$  single crystals for piezoelectric applications*, J. Cryst. Growth **163**(4), 388 (1996)
- [84] H. Fritze und H. L. Tuller, *Langasite for high-temperature bulk acoustic wave applications*, Appl. Phys. Lett. **78**(7), 976 (2001)
- [85] J. Hornsteiner, E. Born und E. Riha, *Langasite for high temperature surface acoustic wave applications*, Phys. Stat. Sol. A: Applic. Mat. Sci. **163**(1), R3 (1997)
- [86] M. Schulz, D. Richter, J. Sauerwald und H. Fritze, *Solid state sensors for selective gas detection at high temperatures-principles and challenges*, Integr. Ferroelec. **115**, 41 (2010)
- [87] I. Silvestrova, Y. Pisarevsky, V. Bezdelkin und P. Senyushenkov, *New piezoelectric materials*, in *Proceed. of the 47th IEEE Intern. Frequ. Contr. Symp.*, 351–352 (1993)
- [88] V. Grouzinenko und V. Bezdelkin, *Piezoelectric resonators from  $La_3Ga_5SiO_{14}$  (langasite)-single crystals*, in *Proceed. of the 46th. IEEE Frequ. Contr. Symp.*, 707–712 (1992)
- [89] A. A. Kaminskii, I. M. Silvestrova, S. E. Sarkisov und G. A. Denisenko, *Investigation of trigonal  $(La_{1-x}Nd_x)_3Ga_5SiO_{14}$  crystals. II. spectral laser and electromechanical properties*, Phys. Stat. Sol. A: Applic. Mat. Sci. **80**(2), 607 (1983)

- [90] J. Detaint, J. Schwartzel, A. Zarka, B. Capelle, J. Denis und E. Philip-pot, *Bulk wave propagation and energy trapping in the new thermally compensated materials with trigonal symmetry*, in *Proceed. of the 48th. IEEE Int. Freq. Control Symp.*, 58–71, IEEE (1994)
- [91] J. Hornsteiner, E. Born, G. Fischerauer und E. Riha, *Surface acoustic wave sensors for high-temperature applications*, in *Proceed. of 52th IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 615–620 (1998)
- [92] H. Tuller und A. Nowick, *Defect structure and electrical properties of nonstoichiometric CeO<sub>2</sub> single crystals*, *J. Electrochem. Soc.* **126**(2), 209 (1979)
- [93] I. Kosacki, T. Suzuki, V. Petrovsky und H. Anderson, *Electrical conductivity of nanocrystalline ceria and zirconia thin films*, *Solid State Ionics* **136**, 1225 (2000)
- [94] M. Mogensen, N. M. Sammes und G. A. Tompsett, *Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria*, *Solid State Ionics* **129**(1-4), 63 (2000)
- [95] H. Fritze, M. Schulz, H. Seh und H. L. Tuller, *Sensor application-related defect chemistry and electromechanical properties of langasite*, *Solid State Ionics* **177**(26-32), 2313 (2006)
- [96] S. Debnath, M. Islam und M. Khan, *Optical properties of CeO<sub>2</sub> thin films*, *Bull. Mater. Sci.* **30**(4), 315 (2007)
- [97] L. Roman, R. Valaski, C. D. Canestraro, E. Magalhaes, C. Persson, R. Ahuja *et al.*, *Optical band-edge absorption of oxide compound SnO<sub>2</sub>*, *Appl. Surf. Sci.* **252**(15), 5361 (2006)
- [98] G. Sberveglieri, *Recent developments in semiconducting thin-film gas sensors*, *Sens. Act. B: Chemical* **23**(2-3), 103 (1995)
- [99] G. Korotcenkov, *Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?*, *Mater. Sci. Eng.: B* **139**(1), 1 (2007)
- [100] P. Moseley, *Materials selection for semiconductor gas sensors*, *Sens. Act. B: Chemical* **6**(1), 149 (1992)
- [101] D. Richter, T. Schneider, S. Doerner, H. Fritze und P. Hauptmann, *Selective gas sensor system for CO and H<sub>2</sub> distinction at high temperatures based on a langasite resonator array*, in *Proceed. of Solid-State Sens., Act. and Microsyst. Conf.*, 991–994, IEEE (2007)

- [102] S. Akbar, P. Dutta und C. Lee, *High-temperature ceramic gas sensors: A review*, Int. J. Appl. Ceram. Technol. **3**(4), 302 (2006)
- [103] S. R. Bishop, T. S. Stefanik und H. L. Tuller, *Electrical conductivity and defect equilibria of  $Pr_{0,1}Ce_{0,9}O_{2-\delta}$* , Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 10165 (2011)
- [104] A. Awada, *Variable Range Hopping in Metalloxid-Halbleitern: Tieftemperatur-Transportmessungen an dünnen  $SnO_2$ - und  $TiO_2$ -Schichten*, Dissertation, Technische Universität Braunschweig (2012)
- [105] T. S. Stefanik, *Electrical properties and defect structure of Praseodymium-Cerium oxide solid solutions*, Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, Department of materials science and engineering (2004)
- [106] T. Suzuki, I. Kosacki, H. U. Anderson und P. Colomban, *Electrical conductivity and lattice defects in nanocrystalline cerium oxide thin films*, J. Am. Ceram. Soc. **84**(9), 2007 (2001)
- [107] S. Butterworth, *On electrically-maintained vibrations*, in *Proceed. of Phys. Soc. London*, Bd. 27, 410 (1914)
- [108] S. J. Martin, V. E. Granstaff und G. C. Frye, *Characterization of a quartz crystal microbalance with simultaneous mass and liquid loading*, Anal. Chem. **63**(20), 2272 (1991)
- [109] K. Van Dyke, *The piezo-electric resonator and its equivalent network*, *Proceed. Inst. Radio Engin.* **16**(6), 742 (1928)
- [110] H. Fritze, D. Richter und H. L. Tuller, *Simultaneous detection of atmosphere induced mass and conductivity variations using high temperature resonant sensors*, Sens. Act. B: Chemical **111**, 200 (2005)
- [111] K. K. Kanazawa, *Mechanical behaviour of films on the quartz microbalance*, Faraday Discuss. **107**, 77 (1997)
- [112] S. Hertl, L. Wimmer und E. Benes, *Investigation of the amplitude distribution of AT-cut quartz crystals*, J. Acoust. Soc. Am. **78**(4), 1337 (1985)
- [113] D. Marrocchelli, S. R. Bishop, H. L. Tuller und B. Yildiz, *Understanding chemical expansion in non-stoichiometric oxides: Ceria and zirconia case studies*, Adv. Funct. Mater. **22**(9), 1958 (2012)

- [114] H. L. Tuller und S. R. Bishop, *Point defects in oxides: tailoring materials through defect engineering*, Annu. Rev. Mater. Res. **41**, 369 (2011)
- [115] S. R. Bishop, H. L. Tuller, Y. Kuru und B. Yildiz, *Chemical expansion of nonstoichiometric  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$ : Correlation with defect equilibrium model*, J. Eur. Ceram. Soc. **31**(13), 2351 (2011)
- [116] D. Chen, S. R. Bishop und H. L. Tuller, *Praseodymium-cerium oxide thin film cathodes: Study of oxygen reduction reaction kinetics*, J. Electroceram. **28**, 62 (2012)
- [117] S. J. Hong und A. V. Virkar, *Lattice parameters and densities of rare-earth oxide doped ceria electrolytes*, J. Am. Ceram. Soc. **78**(2), 433 (1995)
- [118] G. Mogensen und M. Mogensen, *Reduction reactions in doped ceria ceramics studied by dilatometry*, Thermochem. Acta **214**(1), 47 (1993)
- [119] A. Atkinson, *Chemically-induced stresses in gadolinium-doped ceria solid oxide fuel cell electrolytes*, Solid State Ionics **95**(3-4), 249 (1997)
- [120] G. G. Stoney, *The tension of metallic films deposited by electrolysis*, in *Proceed. of Royal Soc. London A: Contain. Papers Math. Phys. Charact.*, Bd. 82, 172–175 (1909)
- [121] A. Schneider, *Charakterisierungsverfahren und industriekompatible Herstellungsprozesse für dünne multikristalline Siliziumsolarzellen*, Dissertation, Universität Konstanz (2004)
- [122] S. Mandowara und B. Sheldon, *Compositional stresses in polycrystalline ceria films*, ECS Transactions **11**(33), 191 (2008)
- [123] Polytec, *Schulungsmaterial*, Polytec GmbH, 76337 Waldbronn, Deutschland
- [124] Polytec, *Handbuch Vibrometer-Controller OFV-5000*, Polytec GmbH, 76337 Waldbronn, Deutschland (2009)
- [125] D. Meschede, *Kohärenz und Interferometrie*, 3. Aufl., Vieweg + Teubner (2008)
- [126] M. Martarelli, *Exploiting the Laser Scanning Facility for Vibration Measurements*, Dissertation, Imperial College of Science, Technology and Medicine, University of London (2001)

- [127] Physik Instrumente (PI) GmbH & Co. KG, 76228 Karlsruhe/Palmbach, *PZ219D Benutzerhandbuch E-616.SS0G, E-616.S0G Controller für Piezo-Mehrachsen-Kippspiegel*, 1.0.2 Aufl. (2010)
- [128] S. Hagstrom, H. B. Lyon und G. A. Somorjai, *Surface structures on the clean platinum (100) surface*, Phys. Rev. Lett. **15**, 491 (1965)
- [129] CeramTec GmbH, <http://www.ceramtec.de/>
- [130] Kläger Spritzguss GmbH & Co. KG, <http://www.klaeger.de/>
- [131] D. Richter, S. Sakharov, E. Forsén, E. Mayer, L. Reindl und H. Fritze, *Thin film electrodes for high temperature surface acoustic wave devices*, Procedia Eng. **25**(0), 168 (2011)
- [132] J. Sauerwald, *Monolithische Strukturen in Langasit für mikroelektromechanische Systemkomponenten*, Dissertation, Technische Universität Clausthal (2011)
- [133] AXTAL GmbH & Co. KG, 74931 Lobbach, Deutschland, <http://www.axtal.com/>
- [134] SICCAS Corporation, 200050 Shanghai, China, <http://www.siccas.com/>
- [135] Fomos-Materials, 107023 Moskau, Russland, <http://newpiezo.com/>
- [136] H. Tiersten, B. Lwo und B. Dulmet, *An analysis of transversely varying thickness modes in trapped energy resonators with shallow contours*, in *Proceed. of the 48th. IEEE Int. Frequ. Control Symp.*, 172–183, IEEE (1994)
- [137] MTI Corporation, Richmond, CA 94804, USA, <http://mtixtl.com/>
- [138] S. Priya, D. Viehland, A. Vázquez Carazo, J. Ryu und K. Uchino, *High-power resonant measurements of piezoelectric materials: Importance of elastic nonlinearities*, J. Appl. Phys. **90**, 1469 (2001)
- [139] Thorlabs Inc., Newton, New Jersey, USA, <http://www.thorlabs.com/>
- [140] R. Weis und T. Gaylord, *Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure*, Appl.Phys.: A **37**(4), 191 (1985)
- [141] R. T. Smith und F. S. Welsh, *Temperature dependence of the elastic, piezoelectric, and dielectric constants of lithium tantalate and lithium niobate*, J. Appl. Phys. **42**(6), 2219 (1971)

- [142] D. Royer und V. Kmetik, *Measurement of piezoelectric constants using an optical heterodyne interferometer*, *Electr. Lett.* **28**(19), 1828 (1992)
- [143] L. Lian und N. Sottos, *Effects of thickness on the piezoelectric and dielectric properties of lead zirconate titanate thin films*, *J. Appl. Phys.* **87**(8), 3941 (2000)
- [144] A. Ballato, *Second order piezoelectric constants of  $\text{LiNbO}_3$* , in K. Wong (Hg.), *Properties of Lithium Niobate*, Electronic Materials Information Service (Emis) Series, Kap. 7.1, 101–104, INSPEC/Institution of Electrical Engineers (2002)
- [145] A. Warner, M. Onoe und G. Coquin, *Determination of elastic and piezoelectric constants for crystals in class (3m)*, *J. Acoust. Soc. Amer.* **42**(6), 1223 (1967)
- [146] H. Okamura und J. Minowa, *Measurement of piezoelectric constant of  $\text{LiNbO}_3$  crystal using interferometric optical fibre sensor*, *Electronics Letters* **25**(6), 395 (1989)
- [147] M. Christen, *Air and gas damping of quartz tuning forks*, *Sens. Act.* **4**(0), 555 (1983)
- [148] S. Schmidtchen, D. Richter, H. Xia und H. Fritze, *Film conductivity controlled variation of the amplitude distribution of high-temperature resonators*, in *Proceed. of MRS*, Bd. 1299 (2011)
- [149] S. Schmidtchen, D. Richter und H. Fritze, *Variation of the vibration profile of piezoelectric resonant sensors with different electrode conductivity at high temperatures*, *Sens. Act. B: Chemical* (0), in Druck (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2012.11.015>
- [150] M. Edvardsson, M. Rodahl und F. Hook, *Investigation of binding event perturbations caused by elevated QCM-D oscillation amplitude*, *Analyst* **131**, 822 (2006)
- [151] Y. Okahata, K. Matsuura, K. Ito und Y. Ebara, *Gas-phase selective adsorption on functional monolayers immobilized on a highly sensitive quartz-crystal microbalance*, *Langmuir* **12**(4), 1023 (1996)
- [152] S. Takahashi, S. Hirose und K. Uchino, *Stability of PZT piezoelectric ceramics under vibration level change*, *J. Am. Ceram. Soc.* **77**(9), 2429 (1994)

- [153] S. Tashiro, M. Ikehiro und H. Igarashi, *Influence of temperature rise and vibration level on electromechanical properties of high-power piezoelectric ceramics*, Jpn. J. Appl. Phys. **36**(Part 1, No. 5B), 3004 (1997)
- [154] A. Ballato, *Basic material quartz and related innovations*, in *Piezoelectricity*, Bd. 114 von *Springer Series in Materials Science*, 9–35, Springer Berlin Heidelberg (2008)
- [155] B. Mill und Y. Pisarevsky, *Langasite-type materials: from discovery to present state*, in *Proceed. of the 2000 IEEE/EIA Int. Frequ. Control Symp. and Exh.*, 133–144 (2000)
- [156] M. Onoe, *Effect of energy trapping on performance of QCM*, in *Proceed. of the 2005 IEEE Int. Frequ. Control Symp. and Expos.*, 433–441 (2005)
- [157] W. M. Haynes, D. R. Lide und T. J. Bruno, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 2012-2013*, CRC press (2012)
- [158] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Oxford university press (1979)
- [159] B. Steele, *Interfacial reactions associated with ceramic ion transport membranes*, Solid State Ionics **75**(0), 157 (1995)
- [160] W. Jung und H. L. Tuller, *Investigation of cathode behavior of model thin-film  $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$  ( $x = 0,35$  and  $0,5$ ) mixed ionic-electronic conducting electrodes*, J. Electrochem. Soc. **155**(11), B1194 (2008)
- [161] T. Ikeda, *Fundamentals of Piezoelectricity*, Oxford University Press (1990)
- [162] M. Schulz, J. Brillo, C. Stenzel und H. Fritze, *Oxygen partial pressure control for microgravity experiments*, Solid State Ionics **225**(0), 332 (2012)
- [163] National Instruments Germany GmbH, 80339 München, <http://www.ni.com/tutorials/>, *Manual*

# Liste der eigenen Veröffentlichungen

## Zeitschriftenbeiträge

S. Schmidtchen, D. Richter, J. Sauerwald und H. Fritze, *Miniaturized resonant sensors for harsh environments*, in *Proceed. of SPIE 8725, Micro- and Nanotechnology Sensors, Systems, and Applications V*, Bd. 8725, 87250J (2013)

S. Schmidtchen, D. Richter und H. Fritze, *Variation of the vibration profile of piezoelectric resonant sensors with different electrode conductivity at high temperatures*, *Sens. Act. B: Chemical* (0), in Druck (2012), doi:10.1016/j.snb.2012.11.015

S. Schmidtchen, D. Richter und H. Fritze, *Variation of the vibration profile of piezoelectric resonant sensors with different electrode conductivity at high temperatures*, in *IMCS 2012 – The 14th International Meeting on Chemical Sensors*, 888–891, Nürnberg (2012)

S. Schmidtchen, D. Richter und H. Fritze, *Schwingungsverhalten von Langasit-Resonatoren bei unterschiedlicher Elektrodenleitfähigkeit*, in *16. GMA/ITG-Fachtagung Sensoren und Messsysteme*, 467–468, Nürnberg (2012)

H. Fritze, S. Schmidtchen, M. Schulz und D. Richter, *Langasite based high-temperature bulk acoustic wave sensors*, in *Proceed. of IEEE Sens.*, 600–605 (2011)

S. Schmidtchen, H. Xia und H. Fritze, *Einfluss der Geometrie von Elektroden und Sensorschichten auf das Schwingungsverhalten von Langasit-Resonatoren*, in *Dresdner Sensor-Symposium*, 173–176 (2011)

S. Schmidtchen, D. Richter, H. Xia und H. Fritze, *Film conductivity controlled variation of the amplitude distribution of high-temperature resonators*, in *Proceed. of MRS*, Bd. 1299 (2011)

S. Schmidtchen, J. Sauerwald, D. Richter und H. Fritze, *Miniaturized piezoelectric structures for application temperatures up to 1000°C*, in U. Schmid,

J. L. Sánchez-Rojas und M. Leester-Schaedel (Hg.), *Proceed. of SPIE 8066, Smart Sens., Act. and MEMS V*, 1, 806605 (2011)

S. Schmidtchen, J. Sauerwald, H. Xia und H. Fritze, *Displacement characteristics of piezoelectric langasite transducers at high temperatures*, Bd. 1253, 164–170, in *Proceed. of AIP Conf.* (2010)

## Konferenzbeiträge

*Ortsaufgelöste In-situ-Messungen von Auslenkungen bei Temperaturen bis 1000 °C*, Polytec Anwenderseminar, geladener Sprecher, 13-14 November 2012, Polytec, Waldbronn, Vortrag

*Space-resolved high precision displacement measurement for piezoelectric devices at high temperatures using a laser Doppler interferometer*, Materials Science and Engineering Conference 2012, 25-27 September, Darmstadt, Vortrag

*Variation of the vibration profile of piezoelectric resonant sensors with different electrode conductivity at high temperatures*, IMCS 2012 – The 14th International Meeting on Chemical Sensors, Nürnberg, Posterbeitrag

*Schwingungsverhalten von Langasit-Resonatoren bei unterschiedlicher Elektrodenleitfähigkeit*, 16. GMA/ITG-Fachtagung Sensoren und Messsysteme, Mai 2012, Nürnberg, Vortrag

*Einfluss der Geometrie von Elektroden und Sensorschichten auf das Schwingungsverhalten von Langasit-Resonatoren*, Dresdner Sensor-Symposium, Dez. 2011, Dresden, Posterbeitrag

*Film Conductivity controlled variation of the amplitude distribution of high-temperature resonators*, Materials Research Society, Fall Meeting 2010, Boston-MA (USA) Vortrag

*High-temperature characterization of langasite based piezoelectric components by laser Doppler vibrometry*, Materials Science and Engineering, 24-26 August 2010, Darmstadt, Posterbeitrag

*Characterization of piezoelectrically excited displacement of langasite resonators at high temperatures using Laser Doppler Vibrometry*, JUNIOR EURO-MAT 2010, 26-30 Juli 2010, Lausanne (Schweiz) Posterbeitrag

*Displacement characteristics of piezoelectric transducers at high temperatures*,

9th International Conference on Vibration Measurement by Laser and Non-contact Techniques and Short Course, Juni 2010, Ancona (Italien) Vortrag



# Eidesstattliche Erklärungen

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Goslar, 29. Juli 2013

Silja Schmidtchen

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die eingereichte Dissertation weder in Teilen noch in Ihrer Gesamtheit einer anderen Hochschule zur Begutachtung vorliegt oder vorgelegen hat und dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Goslar, 29. Juli 2013

Silja Schmidtchen



# Dank gilt

an erster Stelle Herrn Prof. Dr. Holger Fritze für die Möglichkeit, mich diesem interessanten und anspruchsvollen Projekt zu widmen. Mit seiner Betreuung hat er mir die Promotion ermöglicht und mit zahlreichen Anregungen die Entstehung dieser Arbeit unterstützt.

Prof. Dr. Leonhard Reindl danke ich für die Übernahme des Zweitkorrektors.

Besonderer Dank gilt meinen ehemaligen und derzeitigen Kollegen in der Arbeitsgruppe, die mir mit zahlreichen Diskussionen und auch tatkräftigem Zupacken bei schwierigen und schweren Problemen zur Seite standen. Frank Küwen, Dr. Denny Richter und Dr. Michał Schulz möchte ich meinen herzlichsten Dank aussprechen für die Korrekturen meiner Arbeit, für das tapfere Beantworten meiner Fragen und vor allem für ihre Geduld dabei.

Herrn Wittenberg und seinen Mitarbeitern in der Feinmechanischen Werkstatt des Instituts verdanke ich einen Großteil der mechanischen Komponenten in meinem Aufbau. Ohne die Präzision und auch Flexibilität bei der Umsetzung meiner Vorstellungen und Wünsche wäre diese Arbeit so nicht möglich gewesen.

Herrn Ebeling danke ich für die Herstellung der Proben und für die Einführung in die Kunst der Probenpräparation.

Frau Ingrid Nietzel und Frau Kerstin Jur danke ich für Ihre Hilfe bei allen bürokratischen Unannehmlichkeiten und natürlich die netten Gespräche im Türrahmen.

Meiner Familie und meinen Eltern danke ich dafür, dass sie mich mich trotz aller Merkwürdigkeiten bei allem, was ich tue, unterstützen. Meinem Bruder Gunnar danke ich für das grammatikalische Erbsenzählen zu den unmöglichsten Uhrzeiten.

Vor allem möchte ich mich bei meinem Freund Dr. Ali Awada bedanken. Mit seiner unermüdlichen und geduldigen Unterstützung, den Diskussionen und Korrekturen und natürlich dem Apfelkuchenbacken hat er mir geholfen, diese Arbeit fertigzustellen.

*Danke*

Silja Schmidtchen