

Aus dem I. Physikalischen Institut der Technischen Universität Berlin

Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*

Von

GÜNTER SAUERBREY

Mit 11 Figuren im Text

(Eingegangen am 21. Februar 1959)

Wird eine Fremdschicht auf eine zu Dickenschwingschwingungen angeregte Schwingquarzplatte aufgebracht, so ändert sich die Eigenfrequenz der Platte infolge Vergrößerung der schwingenden Masse. Da die Frequenzänderung eines Schwingquarzes sehr genau vermessen werden kann, ergibt sich daraus eine sehr empfindliche Methode zur Wägung dünner Schichten.

Massenbelegung der Fremdschicht und Frequenzänderung sind einander proportional. Die Proportionalitätskonstante läßt sich aus der Eigenfrequenz des Schwingquarzes berechnen, so daß eine empirische Eichung bei der Schichtwägung mit Schwingquarzen entfällt.

Die Genauigkeit des Schichtwägeverfahrens ist in erster Linie durch die Temperaturabhängigkeit der Quarzeigenfrequenz begrenzt und beträgt bei 1° C zugelassener Temperaturschwankung etwa $\pm 4 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$. Das entspricht einer mittleren Dicke von 0,4 Å bei der Dichte $\rho = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Das Verfahren wurde auch zur direkten Wägung einer Masse ausgenutzt (Mikrowägung). Dabei ließ sich eine Genauigkeit von 10^{-10} g erreichen.

1. Aufgabenstellung

Fast alle Untersuchungen an dünnen Schichten erfordern die Bestimmung der Schichtdicke oder eines äquivalenten Parameters der untersuchten Schicht. Zu den Methoden, nach denen sich die Dicke dünner Schichten messen läßt, gehört die Wägung. Die Schichtdicke d ergibt sich dabei aus der Masse m zu

$$d = \frac{m}{F \cdot \rho}, \quad (1)$$

wenn die Fläche F und die Dichte ρ des Schichtmaterials bekannt sind. Bei dünnen Schichten ist die wahre Fläche infolge der Rauigkeit des Schichtträgers oftmals nicht bekannt und der makroskopische Begriff der Dichte wird bei monoatomaren Schichten bedeutungslos. Auf Grund der Wägung läßt sich dann immer noch die „mittlere Massenbelegung“ der Schicht in Masse je cm^2 makroskopischer Oberfläche angeben. Die

* Auszugsweise vorgetragen auf der Physikertagung in Heidelberg im Oktober 1957.

Wägung monoatomarer Schichten gelang mit relativ hoher Genauigkeit zuerst MAYER und BEHRNDT¹ mit einer Mikrowaage aus Quarzglas, die sich in eine Hochvakuumapparatur einschmelzen und bei hoher Temperatur ausheizen ließ.

Bei der Suche nach einem Wägeverfahren, das große Meßgenauigkeit zuläßt, dabei aber robust und allgemein verwendbar sein sollte, wurde in der vorliegenden Arbeit ein anderer Weg beschritten. Die in der Hochfrequenz gebräuchlichen Schwingquarz-Platten vom Dickenscherungstyp (AT- und BT-Schnitt) erwiesen sich zur Wägung dünner Schichten als geeignet, da ihre Eigenfrequenz nicht nur von der Plattendicke, sondern auch von der Dicke auf der Plattenoberfläche befindlicher Fremdschichten abhängt.

Qualitativ war diese Abhängigkeit seit langem bekannt. Sie wurde bei der Schwingquarzfertigung ausgenutzt, indem die Sollfrequenz des Quarzes mit der Dicke der Metallelektroden abgeglichen wurde². In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß von Fremdschichten auf die Eigenfrequenz von Dickenscherungsschwingern untersucht, um zu klären, in welcher Weise Schwingquarze zur Wägung dünner Schichten geeignet sind.

2. Eigenfrequenz fremdschichtbehafteter Platten

Die Dickenscherungsschwingung einer Quarzplatte nach Fig. 1 stellt eine stehende Transversalwelle dar. In der Grundschiwingung ist die Plattendicke gleich einer halben Wellenlänge. Die Eigenfrequenz f ergibt sich dann zu:

$$f = \frac{v_{tr}}{2 \cdot d} = \frac{N}{d} \quad (2)$$

v_{tr} Ausbreitungsgeschwindigkeit der elastischen Transversalwelle in Richtung der Plattendicke,

d Plattendicke,

$N = \frac{v_{tr}}{2}$ Frequenzkonstante.

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit v_{tr} und damit die in der Schwingquarzliteratur angegebene Konstante N ist bei Quarz von der kristallographischen Richtung, d.h. vom Schnittwinkel der Quarzplatte abhängig. Für die beiden Dickenscherungsschnitte mit verschwindendem Temperaturkoeffizienten der Eigenfrequenz hat N folgende Werte (s. HEISING³):

AT-Schnitt: $N = 1670 \text{ kHz mm}$

BT-Schnitt: $N = 2500 \text{ kHz mm}$.

¹ MAYER, H., u. K. BEHRNDT: Z. Physik **147**, 499 (1957).

² AWENDER, H., E. BECKER u. K. SANN: Telefunkenztg. **28**, 34 (1955).

³ HEISING, R.A.: Quartz crystals for electrical circuits. New York: Van Nostrand 1946.

Bei Platten endlicher Ausdehnung ist die Frequenzkonstante N infolge von Randeinflüssen größer und vom Verhältnis Plattendurchmesser Φ zu Plattendicke d abhängig.

Für $\Phi/d \geq 20$ ist nach BECHMANN⁴ die Abweichung von den hier angegebenen N -Werten kleiner als 1%.

Bei der reinen Scherschwingung nach Fig. 1 (unendlich ausgedehnte Platte, isotropes Medium) verschieben sich parallele Schichten gegeneinander, ohne daß Deformationen innerhalb dieser Schichten auftreten. Liegt die Platte in der xy -Ebene eines rechtwinkligen Koordinatensystems, so hängt die Scheramplitude ξ nur von der y -Koordinate ab. Für eine Platte der Dicke d ergibt sich dann:

$$\xi(y, t) = \xi\left(\frac{d}{2}, t\right) \cdot \sin \frac{\pi y}{d}. \quad (3)$$

An der Oberfläche der Platte befindet sich ein Schwingungsbauch. Die oberflächennahen Schichten des Quarzes beeinflussen die Eigenfrequenz daher nur durch ihre träge Masse, nicht durch ihre elastischen Eigenschaften. Infolgedessen beeinflusst

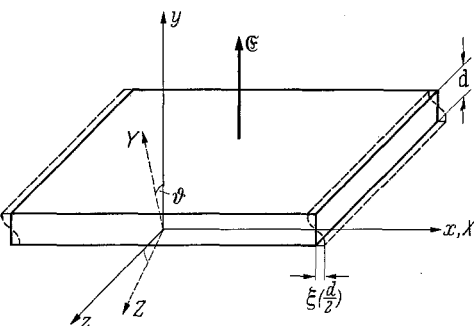


Fig. 1. Ideale Dickschwingung einer Quarzplatte. (y Plattennormale, x - und z -Achse liegen in der Plattenebene; X polare Achse, Z optische Achse des Quarzkristalls.) Die für Dickschwingung geeigneten Platten sind um die X -Achse aus der XZ -Ebene herausgedreht; AT-Schnitt: $\vartheta = 35^\circ$; BT-Schnitt: $\vartheta = -49^\circ$. Das anregende elektrische Feld liegt parallel zur y -Achse

eine auf die Platte aufgebrauchte hinreichend dünne Fremdschicht die Eigenfrequenz der Platte genauso, wie eine Plattenschicht gleicher Masse.

Aus Gl. (2) ergibt sich die Eigenfrequenzänderung $\Delta f/f$, wenn die Dicke d einer Schwingquarzplatte um Δd vergrößert wird. Dieselbe Frequenzänderung ergibt sich, wenn eine Fremdschicht gleicher Masse auf die Platte aufgebracht wird:

$$\frac{\Delta f}{f} = -\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta m_Q}{\rho_Q \cdot F \cdot d} = -\frac{\Delta m}{\rho_Q \cdot F \cdot d} \quad (4)$$

f Eigenfrequenz der Quarzplatte,

d Dicke der Quarzplatte,

ρ_Q Dichte der Quarzplatte,

F Fläche der Quarzplatte,

Δm_Q Masse einer Plattenschicht der Dicke Δd ,

Δm Masse einer beliebigen, die Platte homogen bedeckenden Fremdschicht.

⁴ BECHMANN, R.: J. Sci. Instrum. 29, 73 (1952).

Durch Einführung der Massenbelegung $\varphi = \frac{\Delta m}{F}$ und der Frequenzkonstanten $N = f \cdot d$ ergibt sich der Zusammenhang zwischen Frequenzänderung Δf und Massenbelegung φ :

$$\Delta f = -\frac{f \cdot \varphi}{d \cdot \varrho_0} = -\frac{f^2}{N \cdot \varrho_0} \cdot \varphi = -C_f \cdot \varphi. \quad (4a)$$

Hierin stellt die „Schichtwägeempfindlichkeit“ $C_f = \frac{f^2}{N \cdot \varrho_0}$ eine Konstante dar, in der alle Konstanten des Schwingquarzes zusammengefaßt sind.

Für einen AT-Quarz mit einer Eigenfrequenz von 14 MHz (Plattendicke 0,12 mm) ergibt sich mit $\varrho_0 = 2,65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ die Schichtwägeempfindlichkeit $C_f = 4,43 \cdot 10^5 \frac{\text{Hz}}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}}$. Eine Schicht der Massenbelegung $10^{-8} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$ — entspricht 1 \AA bei der Dichte $\varrho = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ — würde bei diesem Quarz eine Frequenzänderung $\Delta f = 4,4 \text{ Hz}$ hervorrufen. Wie in Abschnitt 3 und 5 besprochen wird, lassen sich Frequenzänderungen $\Delta f = 1 \text{ Hz}$ noch gut auflösen.

3. Messung der Eigenfrequenzänderungen

Zur Messung der Eigenfrequenz der Schwingquarzplatte wird der Schwingquarz als frequenzbestimmendes Glied einer Oszillatorschaltung verwendet.

Einem Schwingquarz läßt sich infolge seiner piezoelektrischen Eigenschaften das in Fig. 2 dargestellte elektrische Ersatzschaltbild zuordnen (Cady⁵, s. auch ⁶). Aus dem zugehörigen Blindleitwertverlauf ergeben sich zwei Resonanzstellen. Es hängt von der verwendeten Oszillatorschaltung ab, welche von beiden angeregt wird. Die Serienresonanzfrequenz ω_s ist gleich der Resonanzfrequenz des reinen Serienkreises im Ersatzbild und gleich der gesuchten mechanischen Eigenfrequenz ω_0 :

$$\omega_s = \frac{1}{\sqrt{L_q \cdot C_q}} = \omega_0. \quad (5)$$

Die Parallelkapazität bedingt das Auftreten einer zweiten, dicht benachbarten Resonanzfrequenz (Parallelresonanzfrequenz ω_p). Da der Serienkreis hier induktiv wirkt, ist $\omega_p > \omega_s$. Unter Vernachlässigung der Verluste durch $R_{s,q}$ ergibt sich:

$$\omega_p = \frac{1}{\sqrt{L_q \frac{C_q \cdot C_p}{C_q + C_p}}} \approx \omega_0 \left(1 + \frac{C_q}{2C_p}\right). \quad (6)$$

⁵ Cady, W. G.: Piezoelectricity. New York: McGraw Hill 1946.

⁶ Handbuch für Hochfrequenz- und Elektrotechniker, Bd. II, herausgeg. v. C. RINT. Berlin: Verlag für Radio-Foto-Kinotechnik 1953.

Bei den in Frage kommenden Schwingquarzen ist $\frac{C_q}{C_p} \approx 10^{-3}$, so daß obige Reihenentwicklung möglich ist. Für die Frequenzänderungen gilt dann:

$$\Delta\omega_0 = \Delta\omega_s = \Delta\omega_p. \quad (7)$$

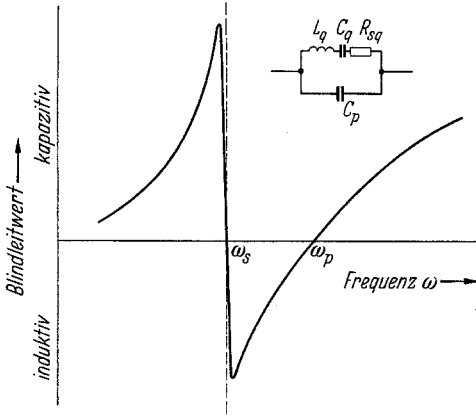


Fig. 2. Elektrisches Ersatzschaltbild eines Schwingquarzes und dessen Blindleitwert als Funktion der Frequenz. ω_s Serienresonanzfrequenz; ω_p Parallelresonanzfrequenz; L_q Ersatzinduktivität; C_q Ersatzkapazität; R_{sq} Serienverlustwiderstand; C_p Kapazität der Quarzscheibe und Schaltkapazitäten

Für die vorgesehenen Versuche ist die Verwendung einer aperiodischen Oszillatorschaltung erforderlich, da keine Ziehverstimmung durch abgestimmte Resonanzkreise auftreten darf. Wegen ihres einfachen Aufbaues wurde die Pierce-Colpitts-Schaltung (aperiodische Parallelresonanzschaltung, linker Teil der Fig. 3) verwendet (zur Dimensionierung siehe 7).

Um relative Änderungen der Quarzfrequenz $\frac{\Delta f}{f} = 10^{-7}$ mit einfachen Geräten messen

zu können, wurde aus der Frequenz des Versuchsquarzes und einer etwa gleichgroßen Vergleichsfrequenz die Differenzfrequenz gebildet

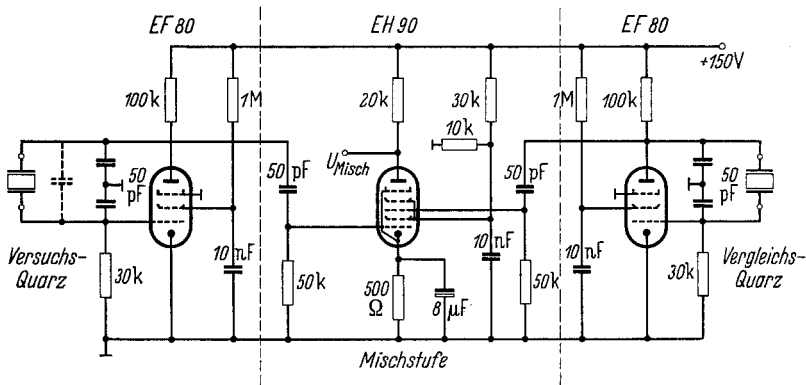


Fig. 3. Aperiodische Quarzoszillatorschaltung für den Versuchsquarz mit Vergleichsoszillator und Mischstufe

(Fig. 3). Diese Mischfrequenz wurde mit einem elektronischen Frequenzzähler gemessen. Bei 1 sec Meßzeit beträgt dabei der Meßfehler 1 Hz.

⁷ ROCKSTUHL, F.: Telefunkenztg. 31, 50 (1958).

4. Experimentelle Prüfung des Schichtwägeverfahrens

Voraussetzung für die Ableitung der Gl. (4a) war eine ideale Dickenschwungung einer Platte aus isotropem Material, also die Annahme einer unbegrenzten Platte (Verschwinden der Randeinflüsse). Experimentell hingegen wird die Untersuchung an den in Fig. 4 skizzierten Quarzplatten von 0,1 ... 0,4 mm Dicke und 10 ... 15 mm Durchmesser durchgeführt. Bei diesen nimmt an der Schwingung jeweils nur der mittlere Bereich der Platte teil. Aus diesem Grunde können auch die Haltefedern am Rand des Schwingquarzes angebracht werden, ohne daß die Schwingung dadurch merklich beeinflußt wird.

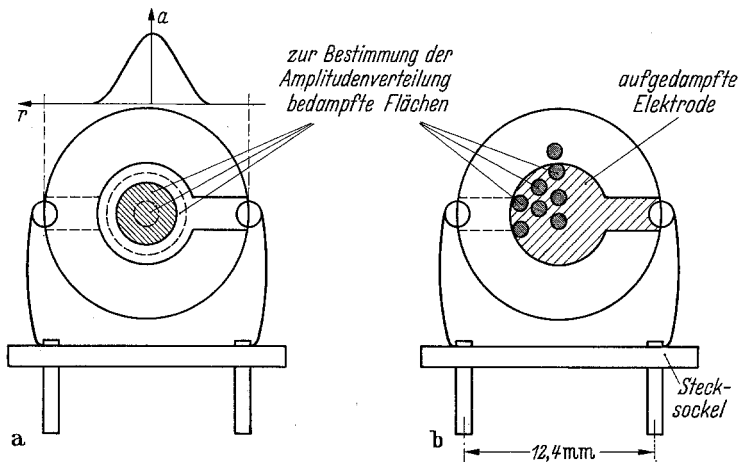


Fig. 4 a u. b. Beschichtung von Teilbereichen der Quarzoberfläche zur Ermittlung der Empfindlichkeitsverteilung. Durch Bedampfen im Vakuum wurden a) konzentrische Kreisflächen, b) kleine Flächen verschiedener Lage mit Schichten bedeckt. Über einem Quarz ist schematisch die Amplitudenverteilung skizziert

Wie die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Experimente ergaben, ist Gl. (4a) für eine endliche Platte dann gültig, wenn der gesamte an der Schwingung beteiligte Bereich der Platte mit der zu wägenden Schicht bedeckt wird. Es mußte zu diesem Zweck untersucht werden, welcher Bereich der Quarzplatte schwingt, und wie sich die Schwingungsamplitude über die Platte verteilt (Abschn. 4a und 4c). In Abschnitt 4b wird zur quantitativen Bestätigung von Gl. (4a) der Vergleich mit einem bekannten Wägeverfahren durchgeführt.

a) **Abhängigkeit der Frequenzänderung vom Durchmesser der mit einer Fremdschicht bedeckten Fläche.** Bedeckt die auf einen Schwingquarz aufgebraute Fremdschicht nicht den gesamten schwingenden Bereich, so ist bei konstanter Massenbelegung [g/cm^2] die auftretende Frequenzänderung kleiner, als (Gl. 4a) entspricht. Die Größe des schwingenden Bereiches läßt sich daher ermitteln, indem bei konstanter

Massenbelegung der aufgetragenen Fremdschicht die Abhängigkeit der Frequenzänderung vom Durchmesser des beschichteten Bereichs gemessen wird.

Zu diesem Zweck wurden gleichzeitig auf zwei Schwingquarze im Vakuum Aufdampfschichten aufgebracht. Auf einem der Quarze wurden nacheinander verschieden große konzentrische Kreisflächen mit der aufgedampften Schicht bedeckt (Fig. 4a), während auf dem zweiten Quarz immer die gleiche Fläche bedampft wurde. Das Verhältnis $\Delta f_1/\Delta f_2$ der beim Bedampfen der beiden Quarze auftretenden Frequenzänderungen

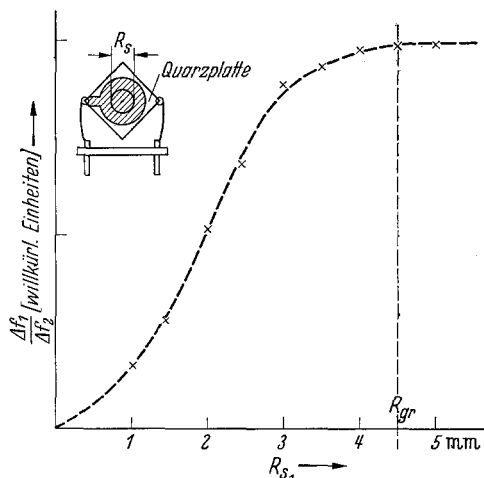


Fig. 5. Verhältnis der Frequenzänderungen zweier gleichzeitig bedampfter Schwingquarze. Auf Quarz 1 wurde der Radius R_s , der beschichteten Fläche verändert, während auf Quarz 2 immer die gleiche Fläche bedampft wurde

gen ist in Fig. 5 in Abhängigkeit vom Radius R_s der auf Quarz 1 beschichteten Fläche dargestellt. Von einem bestimmten Radius der bedampften Fläche an ist das Frequenzänderungs-Verhältnis $\Delta f_1/\Delta f_2$ konstant. Außerhalb dieses Grenzzadius R_{gr} aufgetragene Fremdschichten haben daher keinen Einfluß auf die Eigenfrequenz der Quarzplatte.

b) Vergleichswägung. Zur Bestätigung der theoretischen Annahme über den Frequenzeinfluß einer Fremdschicht war der Vergleich mit einem anderen genügend genauen Wägevorgang notwendig.

Zu diesem Zweck wurde eine im Vakuum verwendbare Drehpulmikrowaage gebaut⁸. Mit dieser kann während der Bedampfung der Quarze die auf einem an der Waage hängenden Vergleichsträger kondensierte Menge bestimmt werden (Fig. 6). Die verwendete Waage besteht aus einem waagrecht aufgebauten Spiegelgalvanometer, an dessen Rähmchen ein 8 cm langer hohler Glasfaden als Waagebalken befestigt ist. Das Rähmchen bewegt sich in einem homogenen Magnetfeld, um bei verschieden starkem Durchhang Feldänderungen am Ort des Rähmchens zu vermeiden. Die Eichung der Drehpulwaage geschah mit einzeln ausgewogenen Reitern aus dünnem Draht. Zur Wägung wird derjenige Spulenstrom gemessen, der die Waage ins Gleichgewicht bringt. Wegen der Proportionalität zwischen Drehmoment und Spulenstrom kann daher die Eichung auch mit Reitern geschehen, deren Masse über

⁸ Über Mikrowaagen s. BEHRNDT, K.: Z. angew. Phys. 8, 453 (1956).

dem gewünschten Meßbereich liegt. In Fig. 7 ist der Aufbau zur gleichzeitigen Bedampfung zweier Quarze und des an der Waage hängenden Vergleichsträgers skizziert.

Durch die Vergleichswägungen wurde für alle untersuchten Quarze vom Dickenschersingtyp der in Gl. (4a) angegebene Zusammenhang zwischen Frequenzänderung und Massenbelegung bestätigt. Dazu mußte jedoch der gesamte an der Schwingung beteiligte Bereich der Quarzplatte von der zu wägenden Schicht bedeckt sein. Die maximale Meßunsicherheit der Vergleichswägung betrug $\pm 2\%$. Innerhalb dieser Streuung war eine systematische Abweichung vom theoretischen Wert nach Gl. (4a) nicht zu erkennen.

Als Eigenfrequenz wurde dabei die Frequenz des mit den aufgedampften Elektroden versehenen fertigen Schwingquarzes eingesetzt. Die Eigenfrequenz der reinen Quarzplatte ist bei dünnen Quarzplatten bis zu 4% größer, da die Elektroden wegen der erforderlichen elektrischen Leitfähigkeit nicht wesentlich dünner als $0,1 \dots 0,2 \mu$ sein dürfen.

Die angegebene Genauigkeit der Vergleichswägung von $\pm 2\%$ war allerdings nur bei Massenbelegungen von $2 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$ an aufwärts zu erreichen, da mit der Drehspulwaage nur auf $\pm 3 \cdot 10^{-7} \text{ g}$ genau gewogen werden konnte.

Die Zulässigkeit der Extrapolation zu geringsten Massenbelegungen ergibt sich aus folgendem Versuch:

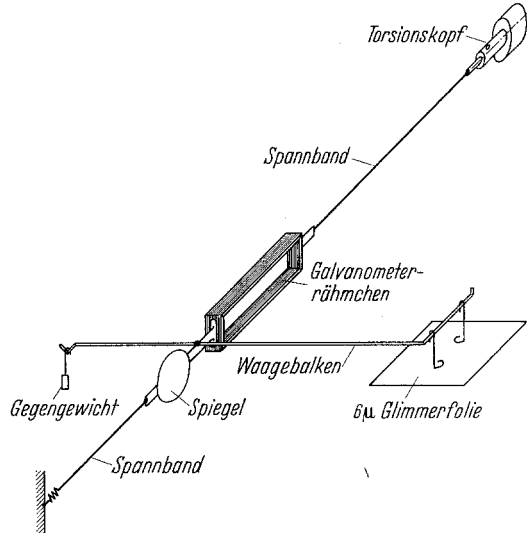


Fig. 6. Schematische Darstellung der Drehspulwaage. Polschuhe und Permanentmagnet sind nicht eingezeichnet

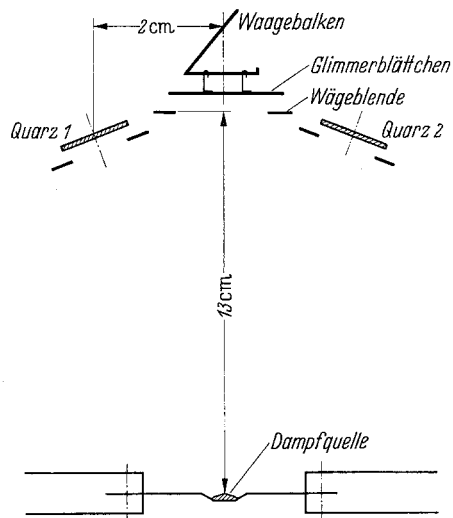


Fig. 7. Anordnung zur gleichzeitigen Bedampfung zweier Quarze und eines an der Drehspulwaage hängenden Schichtträgers

Mehrere dicht nebeneinander aufgebaute Quarze wurden gleichzeitig mit einer Goldschicht von etwa $2 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$ (entspricht 2 bis 3 Atomlagen) bedampft. Das Verhältnis der an den Quarzen dabei auftretenden Frequenzänderungen war bei mehrmaliger Wiederholung unter Verwendung verschiedener Quarze auf 0,5% konstant. Wegen der willkürlichen Anfangsbedeckung der Quarze — der Unterschied der Elektrodendicken lag in der Größenordnung $10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$ — folgt daraus, daß auch bei dünnsten Schichten der Zusammenhang zwischen Massenbelegung und Frequenzänderung linear ist und dasselbe Gesetz gilt wie bei dickeren Schichten.

c) **Messung der Amplitudenverteilung auf der Quarzoberfläche.** Die Amplitudenverteilung auf der Quarzoberfläche wurde ermittelt, indem nacheinander auf verschiedene Stellen der Quarzoberfläche kleine Massen aufgebracht und die auftretenden Frequenzänderungen gemessen wurden. Wegen der unterschiedlichen Schwingungsamplitude hängt bei gleicher aufgebrachter Masse die Frequenzänderung davon ab, auf welcher Stelle die Masse niedergeschlagen wird.

Das Verhältnis von Frequenzänderung Δf zu aufgebrachter Masse Δm definiert die „differentielle Schichtwäageempfindlichkeit“:

$$c_f = \frac{\Delta f}{\Delta m}. \quad (8)$$

Aus energetischen Gründen ist die differentielle Schichtwäageempfindlichkeit c_f proportional zum Quadrat der Scheramplitude an der betreffenden Stelle der Plattenoberfläche. Von diesem Zusammenhang wird jedoch weiter kein Gebrauch gemacht.

Durch Integration über die ganze Plattenoberfläche F läßt sich aus c_f die (integrale) Schichtwäageempfindlichkeit C_f gewinnen:

$$C_f = \int_F c_f \cdot dF. \quad (9)$$

Gl. (9) setzt voraus, daß eine örtlich begrenzt aufgebrachte Masse für sich allein dieselbe Wirkung auf die Eigenfrequenz ausübt, wie als Teil einer die ganze Platte bedeckenden homogenen Schicht.

Zur Gewinnung der Empfindlichkeitsverteilung wurde die Quarzoberfläche im Vakuum durch eine gegen den gesamten schwingenden Bereich sehr kleine Blendenbohrung hindurch bedampft (Fig. 4b). Die Masse der aufgedampften Schicht wurde aus der Fläche der Blendenbohrung und der Frequenzänderung eines gleichzeitig mitbedampften Vergleichsquarzes bestimmt.

Fig. 8 gibt auf diese Weise gemessene Empfindlichkeitsverteilungen wieder. Es wurden zwei verschiedene Quarztypen untersucht. Bei runden 14 MHz-AT-Quarzen reicht der schwingende Bereich immer bis zum Rand der aufgedampften Elektrode (Fig. 8a). Die für verschiedene

Elektrodenradius abgezeichneten Kurven lassen sich durch Normierung auf Elektrodenradius und Maximalempfindlichkeit zur Deckung bringen. Die Blendenbohrung, durch die hindurch die Quarzplatten bedampft wurden, ist zum Größenvergleich im Diagramm eingezeichnet.

Rechteckige BT-Schnitt-Quarze der Frequenz 6 MHz lieferten hingegen Amplitudenverteilungen, die von der Elektrodengröße unabhängig waren (Fig. 8b). Ob für diesen Unterschied der verschiedene kristallographische Schnittwinkel der Platten verantwortlich ist, der unterschiedliche Kopplung der Primärschwingung mit anderen Schwingungsarten zur Folge hat, oder das unterschiedliche $\frac{\text{Durchmesser}}{\text{Dicke}}$ -Verhältnis, ist noch zu klären.

Die differentielle Schichtwägeempfindlichkeit c_f war im Rahmen der Meßgenauigkeit nur vom Abstand vom Schwingungsmittelpunkt, nicht aber vom Azimut auf der Plattenoberfläche abhängig.

Bei einigen Messungen an BT-Quarzen ließ sich am Rand des Schwingungsbereichs eine wellenförmige Abweichung vom glatten Kurvenverlauf erkennen. Diese Erscheinung kann durch Interferenz der primären Scherschwingung mit anderen Schwingungsarten verursacht sein. Zur Auflösung der feineren Struktur der Kurve war jedoch der Durchmesser der Testblende noch zu groß.

Wird die Integration in Gl. (9) nur über einen Teil der Quarzfläche ausgeführt, z.B. über zum Schwingungsmittelpunkt konzentrische

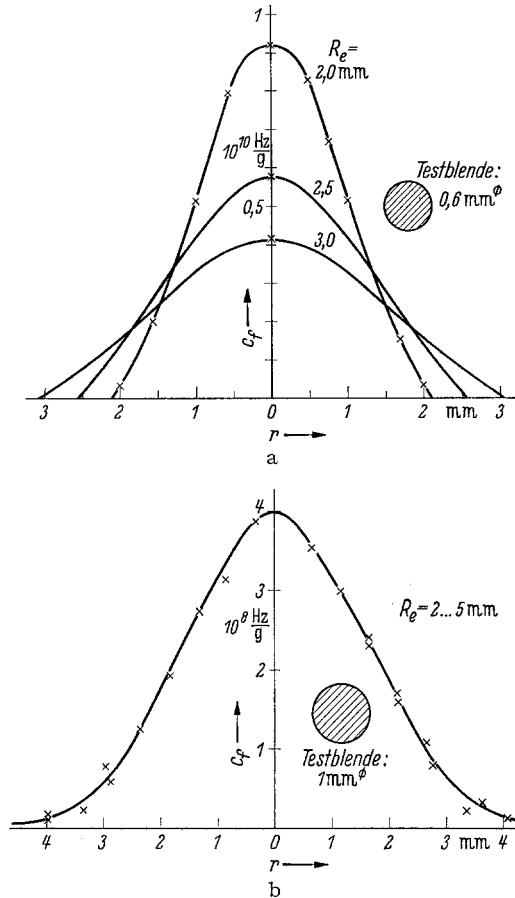


Fig. 8 a u. b. Verlauf der differentiellen Schichtwägeempfindlichkeit c_f auf der Oberfläche von Dickenschersungsschwingern bei verschiedenen Elektrodenradien R_e . a Runde 14 MHz-AT-Quarze (Durchmesser 13 mm); b rechteckige 6 MHz-BT-Quarze (Kantenlänge 12,5 mm)

Kreisflächen vom Radius R_s , so ergibt sich eine Funktion $C'_f \leq C_f$:

$$C'_f = \int_0^{R_s} c_f \cdot 2\pi r dr, \quad (9a)$$

die nach $\Delta f = C'_f \cdot \varphi$ den Anteil der Fläche πR_s^2 an der gesamten Frequenzänderung wiedergibt. Die ausgezogene Kurve in Fig. 9 wurde nach Gl. (9a) aus der Schichtwägemempfindlichkeit Fig. 8b durch graphische Integration gewonnen. Dieselbe Funktion ergab sich auch experimentell. Dazu wurden auf der Quarzoberfläche — ähnlich wie im Abschnitt 4a —

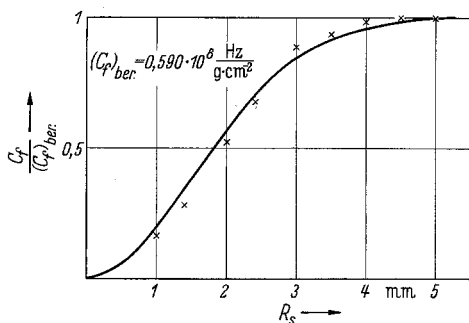


Fig. 9. Integrale Schichtwägemempfindlichkeit C'_f von 400μ BT-Quarzen von $12,5$ mm Kantenlänge in Abhängigkeit vom Radius der bedampften Fläche R_s . $(C_f)_{ber}$: nach Gl. (4a) berechnete Schichtwägemempfindlichkeit. Meßpunkte: Bedampfung durch zur Plattenmitte konzentrische Kreisblenden (s. Fig. 5). Ausgezogene Kurve: Flächenintegral der differentiellen Empfindlichkeit nach Fig. 8b

zum Schwingungsmittelpunkt konzentrische Kreisflächen vom Radius R_s mit Schichten bekannter Massenbelegung bedampft. Dabei wurde die Frequenzänderung gemessen und C'_f nach $\Delta f = C'_f \cdot \varphi$ berechnet. Die quantitative Übereinstimmung zwischen den so gewonnenen Meßpunkten (Kreuze in Fig. 9) und der Integralkurve (ausgezogene Kurve) bestätigt die Gültigkeit der Gl. (9) und der ihr zugrunde liegenden Voraussetzung. Diese Bestätigung

ist wesentlich, da bei der Bestimmung mittlerer Massenbelegungen dünner Schichten immer über die Inhomogenitäten gemittelt wird.

Die Abhängigkeit der integralen Empfindlichkeitsverteilung C'_f vom Radius der bedampften Fläche läßt unmittelbar den Fehler erkennen, der auftritt, wenn die Massenbelegung einer Schicht nach Gl. (4a) berechnet wird, die Schicht aber nicht die ganze schwingende Quarzfläche bedeckt. Für die 14 MHz-AT-Quarze nach Fig. 8a ergibt die Auswertung der integralen Empfindlichkeitsverteilung, daß der über die Elektrode hinausreichende Schwingungsbereich bei Schichtwägungen höchstens 1% zur Frequenzänderung beiträgt.

5. Fehler der Schichtwägung durch Schwankungen der Oszillatorfrequenz

Außer durch Änderung der auf dem Quarz befindlichen Massenbelegung kann die Oszillatorfrequenz noch durch andere Einflüsse verändert werden. Dadurch wird die Genauigkeit des Schichtwägeverfahrens begrenzt.

In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Fehlerquellen in ihrer Auswirkung auf die Oszillatorfrequenz und auf die Genauigkeit der Schichtwägung besprochen.

Da sich diese Einflüsse nur bei der Wägung sehr dünner Schichten störend bemerkbar machen, wird den angegebenen Zahlenwerten ein Quarz hoher Schichtwägeempfindlichkeit zugrunde gelegt (Eigenfrequenz 10 MHz, Plattendicke 0,167 mm, Schichtwägeempfindlichkeit $C_f = 2,3 \cdot 10^8 \frac{\text{Hz}}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}}$).

a) Temperatureinfluß.

Durch geeignete Wahl des Schnittwinkels der Quarzplatte läßt sich für einzelne Temperaturen die Temperaturabhängigkeit der Eigenfrequenz beseitigen. Die in der Umgebung dieser günstigsten Arbeitstemperatur auftretende Temperaturabhängigkeit läßt sich aus Fig. 10 entnehmen (nach BECHMANN⁹).

Bei einem Schnittwinkel $\vartheta = 35^\circ 9' \dots 35^\circ 11'$ (AT-Quarz nach Fig. 10a) ergibt sich in der Nähe der Zimmertemperatur ein Temperaturkoeffizient der Eigenfrequenz $\left(\frac{\Delta f}{f}\right)_T \cdot \frac{1}{T} = -0,8 \dots +0,8 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Die temperaturbedingte Frequenzänderung täuscht eine Änderung der auf dem Quarz befindlichen Massenbelegung vor. Nach Gl. (4a) ergibt sich der Einfluß von Temperaturschwankungen ΔT auf die Wägenauigkeit $\Delta \varphi$:

$$(\Delta \varphi)_T = \pm 0,4 \cdot 10^{-8} \Delta T \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}.$$

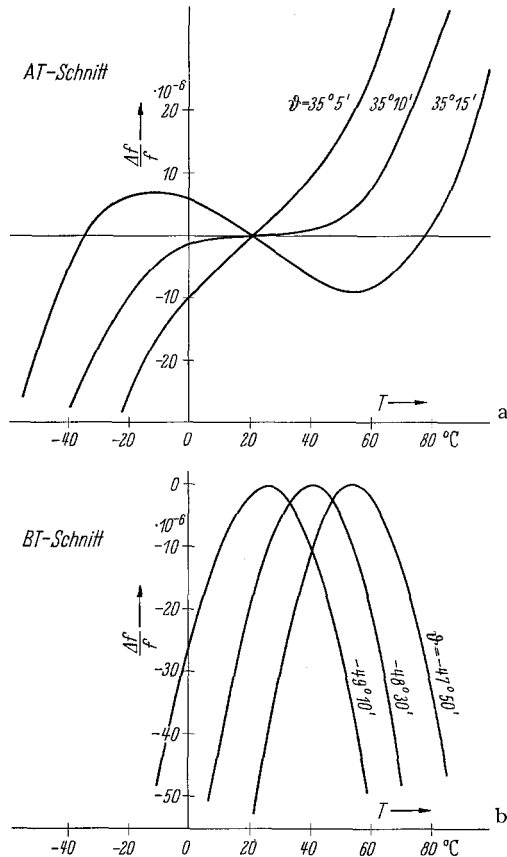


Fig. 10. Temperaturabhängigkeit der Eigenfrequenz von Dicken-schwingern (AT- und BT-Schnitt) für verschiedene Schnittwinkel ϑ (nach BECHMANN⁹)

⁹ BECHMANN, R.: Arch. elektr. Übertragung 9, 513 (1955).

Durch Auswahl der Quarze innerhalb der technisch erreichbaren Schnittwinkeltoleranz von einer Bogenminute läßt sich der Temperatureinfluß noch verringern. Für andere Arbeitstemperaturen ergeben sich aus Fig. 10 andere optimale Schnittwinkel. Die Temperaturabhängigkeit der Eigenfrequenz ist beim BT-Schnitt ungünstiger als beim AT-Schnitt. Ein weiterer Nachteil der BT-Quarze besteht für den vorliegenden Verwendungszweck darin, daß sie bei gleicher Frequenz dicker und damit nach Gl. (4a) unempfindlicher sind als Quarze nach dem AT-Schnitt.

b) Einfluß der Quarzdämpfung. Bei Berücksichtigung der Dämpfung (Verlustwiderstand R_{sq} in Fig. 2) ergibt sich an Stelle von Gl. (5) für die Serienresonanzfrequenz:

$$\omega_s = \omega_0 + \omega_0 \frac{C_q}{2C_p} (R_{sq}^2 \cdot \omega_0^2 \cdot C_p^2). \quad (10)$$

Entsprechend ergibt sich für die Parallelresonanzfrequenz:

$$\omega_p = \omega_0 + \omega_0 \frac{C_q}{2C_p} (1 - R_{sq}^2 \omega_0^2 C_p^2). \quad (11)$$

Die Frequenzverschiebung gegenüber dem dämpfungsfreien Fall beträgt demnach in beiden Fällen dem Betrage nach:

$$\left(\frac{\Delta f}{f}\right)_d = \frac{C_q}{2C_p} R_{sq}^2 \cdot \omega_0^2 \cdot C_p^2. \quad (12)$$

Mit der Quarzdämpfung $d_q = \omega_0 C_q R_{sq}$ ergibt sich aus Gl. (12):

$$\left(\frac{\Delta f}{f}\right)_d = \frac{C_p}{2C_q} d_q^2.$$

Für einen üblichen AT- oder BT-Quarz ist $d_q \leq 2 \cdot 10^{-5}$. Mit $\frac{C_p}{C_q} \approx 10^3$ beträgt die Frequenzverschiebung infolge der Dämpfung:

$$\left(\frac{\Delta f}{f}\right)_d \leq 2 \cdot 10^{-7}.$$

Bei der Schichtwägung interessiert jedoch lediglich die durch eine Änderung der Dämpfung bedingte Frequenzverschiebung.

Der Dämpfungsfaktor der Quarze wurde in einer von AWENDER und SANN¹⁰ beschriebenen einfachen Oszillatorschaltung gemessen. Welche Dämpfungsänderungen in einem speziellen Fall auftraten, ist aus Fig. 11 a ersichtlich. Die dort beim Evakuieren bzw. Belüften des Versuchsfäßes beobachtete Dämpfungsänderung hat nach Gl. (12a) eine relative Frequenzänderung um $0,5 \cdot 10^{-7}$ und damit einen Wägefehler $\Delta \varphi = 0,2 \cdot 10^{-8} \text{ g cm}^{-2}$ zur Folge.

¹⁰ AWENDER, H., u. K. SANN: Telefunkenztg. 25, 263 (1952).

Experimentell ließ sich die Angabe der dämpfungsbedingten Frequenzänderung nur schwer nachprüfen, da gleichzeitig infolge Adsorption an der Quarzoberfläche bedeutend größere Frequenzänderungen auftraten (Fig. 11 b). Während die Frequenzänderung davon abhing, ob die zuströmende Luft getrocknet war oder nicht, war die Dämpfung allein eine Funktion des Luftdrucks. Unterschiede zwischen dem Einfluß getrockneter und ungetrockneter Luft hinsichtlich der Dämpfung liegen jedenfalls innerhalb der Streuung der Meßpunkte in Fig. 11 a.

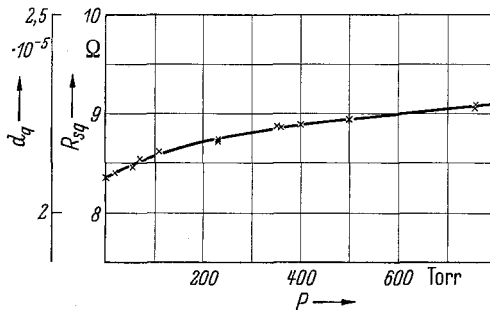


Fig. 11 a. Dämpfung d_q bzw. Quarzersatzwiderstand R_{sq} als Funktion des äußeren Luftdrucks (10^{-4} ... 760 Torr)

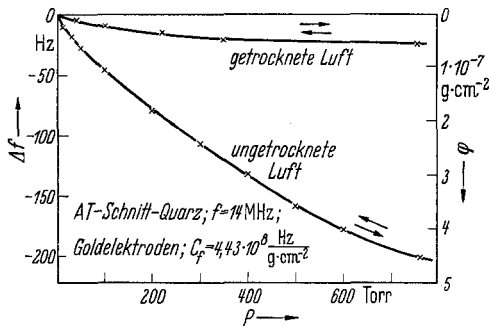


Fig. 11 b. Durch Adsorption an der Quarzoberfläche bedingte Frequenzänderung bei Änderung des äußeren Luftdrucks von 10^{-4} auf 760 Torr

Bei Versuchen an dünnen Schichten im Hochvakuum werden Dämpfungsänderungen im allgemeinen vernachlässigbar sein.

c) **Andere Einflüsse auf die Quarzfrequenz.** In Parallelresonanzschaltungen haben Änderungen der parallel zum Quarz liegenden Kapazitäten einen Einfluß auf die Oszillatorfrequenz.

Aus Gl. (6) ergibt sich mit $C_q = 0,02 \dots 0,03$ pF; $C_p \approx 40$ pF:

$$\left(\frac{\Delta f}{f}\right)_C = -\frac{C_q}{2C_p^2} = -0,6 \dots -1 \cdot 10^{-5} \text{ pF}^{-1}.$$

Zur Erzielung einer Frequenzkonstanz $\left(\frac{\Delta f}{f}\right)_c \leq 10^{-7}$ muß die Parallelkapazität C_p (einschließlich Zuleitungen zum Versuchsquarz) während des Versuchs auf 0,01 pF konstant sein. Wie sich zeigte, ist das bei einigermaßen stabilem Aufbau leicht zu erreichen.

Schwankungen der Versorgungsspannungen um $\pm 10\%$ haben in der verwendeten Schaltung keinen merklichen Einfluß auf die Senderfrequenz.

6. Praktische Anwendung des untersuchten Schichtwägeverfahrens

Schwingquarze vom Dickenscheringstyp sind also geeignet zur Wägung von Schichten auf der Quarzoberfläche. Aus der Frequenzänderung ergibt sich nach Gl. (4a) die mittlere Massenbelegung der entstandenen Fremdschicht.

Gemittelt wird dabei über den Bereich der Quarzoberfläche, der an der Schwingung teilnimmt. Die verschiedenen Teile der Quarzplatte tragen zur Mittelwertbildung entsprechend ihrer Schwingungsamplitude bei. Die zu wägende Schicht muß den ganzen merklich an der Schwingung beteiligten Bereich bedecken. Um Änderungen der Kapazitäten zu vermeiden, dürfen leitfähige Fremdschichten allerdings nicht außerhalb der Elektrode aufgebracht werden. Aus diesem Grunde wurde derjenigen Elektrode, auf die die Fremdschicht aufgebracht wird, ein größerer Durchmesser gegeben als der Gegenelektrode.

Die Auswahl des Quarzes richtet sich nach der Massenbelegung der Schichten und nach der angestrebten Genauigkeit. Zur Erzielung hoher Wägegenauigkeit müssen die Quarzplatten möglichst dünn sein. In der vorliegenden Arbeit wurden Quarze bis 14 MHz (0,12 mm Dicke) benutzt. Wegen der höheren Frequenzen und wegen der mechanischen Empfindlichkeit der dünnen Quarzplatten bringt die Verwendung von Quarzen über 10 MHz im allgemeinen keine besonderen Vorteile. Bei hohen Ansprüchen an die Genauigkeit sind nur Quarze nach dem AT-Schnitt brauchbar.

Die in Abschnitt 5 ermittelte Wägegenauigkeit $\Delta\varphi = \pm 4 \cdot 10^{-9} \text{ g cm}^{-2}$ wird sich bei sorgfältigem elektrischen und mechanischen Aufbau noch um eine Zehnerpotenz verbessern lassen. Allerdings müssen dann Quarze mit ausgesucht kleinem Temperaturkoeffizienten der Eigenfrequenz verwendet werden, und die Temperaturschwankungen im Versuchsgefäß sind auf weniger als 1°C zu verringern.

Soll die zu untersuchende Schicht nicht mit der aufgedampften Elektrode des Schwingquarzes in Berührung kommen, so kann auf den Quarz eine Zwischenschicht aufgebracht werden. Es wurden Zwischenschichten aus Kryolith (aufgedampft) und Collodium (im Wasserbad aufgesenkt)

verwendet. Eine Beeinträchtigung der Wägeeigenschaften des Quarzes trat dadurch nicht ein.

Für Untersuchungen im Hochvakuum lassen sich die Schwingquarze bei hohen Temperaturen ausheizen. Allerdings lassen sich die Quarze dann nicht in den üblichen Stecksockeln (Fig. 4) verwenden, da diese im allgemeinen verzinnt und die Kontaktfedern mit Zinnlot angelötet sind. Bei Temperaturen über 400° C begannen die Goldelektroden auf den Quarzen zu verdampfen. Es ist jedoch zu erwarten, daß sich Elektroden herstellen lassen, die höheren Temperaturen standhalten. Beispielsweise kann auf die wegen der guten Leitfähigkeit erforderliche Goldelektrode ein Material mit geringem Dampfdruck aufgedampft werden. Nach Abkühlung der bei 400° C ausgeheizten Schwingquarze zeigte sich innerhalb der Meßgenauigkeit kein durch Alterung bedingter Frequenzgang.

Schwingquarze mit Goldelektroden sind sehr empfindlich gegen Quecksilberamalgam, das sich an Metallteilen der Vakuumapparatur gebildet hat. Es tritt dann eine laufende Frequenzänderung ein, da das Quecksilber von der Goldelektrode begierig aufgesaugt wird. Es war jedoch möglich, derart mit Quecksilberamalgam verseuchte Vakuumapparaturen durch längeres Evakuieren bei Anwesenheit von Jodkohle zu reinigen.

Bei den vorliegenden Versuchen wurden Schwingquarze mit matter und mit polierter Oberfläche verwendet.

7. Mikrowägung mit Schwingquarzen

Mit der Schwingquarzmethode kann auch eine unmittelbare Massenbestimmung (Mikrowägung) vorgenommen werden, während bisher nur die Messung mittlerer Massenbelegungen behandelt wurde. Zur Mikrowägung ist lediglich die Kenntnis der differentiellen Schichtwägemempfindlichkeit c_f [$\text{Hz} \cdot \text{g}^{-1}$] nach Abschnitt 4c erforderlich. Deshalb wird c_f auch als „Wägemempfindlichkeit“ bezeichnet.

Während die Schichtwägemempfindlichkeit $C_f = \frac{f^2}{N \cdot \rho Q}$ eine Konstante des Quarzes ist, die sich aus den vom Hersteller angegebenen Daten berechnen läßt, muß die Wägemempfindlichkeit c_f für jede Quarztype experimentell ermittelt werden. Sie ist vom Ort auf der Quarzoberfläche und von Form und Größe der Quarzplatte und der aufgedampften Elektroden abhängig.

Nach Fig. 8 beträgt die Wägemempfindlichkeit eines 14 MHz AT-Quarzes bei 4 mm Elektrodendurchmesser in der Mitte des schwingenden Bereiches etwa $10^{10} \text{ Hz} \cdot \text{g}^{-1}$. Mit einem Fehler der Frequenzmessung $\Delta f = 1 \text{ Hz}$ ergibt sich die Wägegenauigkeit dann zu 10^{-10} g .

Die zu wägende Substanz kann z. B. in einem Tropfen eines Lösungsmittels gelöst auf den Quarz gebracht werden. Nach Verdunsten des

Lösungsmittels hat der Quarz eine gegenüber dem Anfangszustand niedrigere Frequenz. Aus der Frequenzänderung läßt sich nach Gl. (8) die Masse der niedergeschlagenen Substanz berechnen. Dazu muß die mittlere Wäageempfindlichkeit \bar{c}_f des Bereiches, auf dem sich die Substanz befindet, bekannt sein. Nach Fig. 8 ändert sich die Wäageempfindlichkeit bei 4 mm Elektrodendurchmesser in einem zur Elektrode konzentrischen Bereich von 1 mm Durchmesser um 10%. Wird die zu wägende Masse in diesem Bereich aufgebracht, so beträgt die Unsicherheit der Wägung $\pm 5\%$, wenn mit der mittleren Wäageempfindlichkeit des Bereiches gerechnet wird. Wird eine größere Elektrode verwendet, so sinkt die Wäageempfindlichkeit \bar{c}_f . Bei gleicher relativer Wäageunsicherheit kann jedoch ein größerer Bereich zum Aufbringen der zu wägenden Masse benutzt werden.

Die Anwendbarkeit von Schwingquarzen zur Mikrowägung würde wesentlich erleichtert, wenn es gelingt, durch spezielle Formgebung von Quarzplatte und Elektrode ein flacheres Maximum der Amplitudenverteilung als in Fig. 8 zu erreichen.

Herrn Professor Dr. H. BOERSCH danke ich herzlich für die Förderung dieser Arbeit sowie für wertvolle Hinweise und Anregungen. Weiter gilt mein Dank Herrn Dr. H. HAMISCH und Herrn Dipl.-Ing. K. TRADOWSKY für fruchtbare Diskussionen und tätige Unterstützung, sowie der Firma Siemens & Halske A.G. für die Überlassung einer größeren Anzahl Schwingquarze.