INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen

Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Dipl.-Ing. (FH) Swen Rupp

aus Pforzheim

Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.2004

Hochempfindliche Oberflächenwellen-Sensoren für die Medizinische Diagnostik

Gutachter: Prof. Dr. Siegfried Hunklinger
Priv.-Doz. Dr. Gerhard Fahsold

Hochempfindliche Oberflächenwellen-Sensoren für die Medizinische Diagnostik

Kernpunkt dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Sensorsystems zur medizinischen Diagnostik von Immunreaktionen. Ein großes Interesse besteht an einer schnellen Detektion von Antigen-Antikörper-Reaktionen. Geringe Stoffkonzentrationen sollen im Bereich von μg/ml in Plasma, Serum oder Blut nachgewiesen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein einfach handhabbares Sensorsystem entwickelt, das für den Einsatz in Arztpraxen und Laboratorien geeignet ist. Als physikalische Grundlage dienen Sensoren auf der Basis von Oberflächenwellen. Als Meßgröße wird die Schallgeschwindigkeit detektiert, die sich aufgrund der Anlagerung des nachzuweisenden Stoffes an der sensitiven Bauteilschicht ändert. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist eine Steigerung der Sensitivität des Sensors in Hinblick auf die bereits am Markt etablierten Systeme. Zur Führung der Oberflächenwelle wird hier erstmals Spin-On-Glas verwendet, welches wesentliche Vorteile gegenüber den sonst üblichen Materialien bietet. Besondere Interesse besteht darin, eine chemische Ankopplungsmethode zu entwickeln, die eine unspezifische Anlagerung von unerwünschten Stoffen aus Serum oder Blut verhindert. Dies gelang mit dem hier erstmals in der Sensorik verwendeten Polymer Polyvinylamin, das aus seinem Einsatz in der Papierindustrie bekannt ist.

Highly sensitive surface acoustic wave sensor for medical diagnostics

This work is focused on the development of a sensor system for the medical diagnostics of immunological reactions, where a high interest exists in the rapid detection of antigen-antibody reactions. Low concentrations in the range of μg/ml should be detectable in plasma, serum, or blood. In this work a sensor system has been developed that is simple to operate and suited for the use in medical practices or laboratories. The sensors are based on surface acoustic waves, the measured quantity being the sound velocity which is influenced by an adsorption of the analyte at the sensitive layer of the device. A central point of this work is the enhancement of the sensitivity of the sensor relative to that of systems already established on the market. For the first time a spin-on glass has been employed to guide the surface wave, offering significant advantages over the commonly used materials. Special interest exists in the development of a chemical coupling technique that prevents the unspecific attachment of other components of the serum or blood sample. This could be achieved using the polymer polyvinyl amine which is known from its use in the paper industry and which has been used here for the first time in a sensor application.

Meinen Eltern und
meinem Großvater gewidmet.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Theoretische Grundlagen **3**

2.1 Grundbegriffe der Elastizitätstheorie 3

2.1.1 Einführung von Spannungs- und Verzerrungstensor 3

2.1.2 Das Hooksche Gesetz 5

2.1.3 Wellengleichung isotroper nichtpiezoelektischer Medien 7

2.1.4 Wellengleichung in piezoelektrischen Medien 8

2.2 Theorie der Oberflächenwellen 10

2.2.1 Oberflächenwellen isotroper Festkörper 10

2.2.2 Oberflächenwellen anisotroper Festkörper 15

2.2.3 Oberflächenwellen piezoelektrischer Festkörper 17

2.3 Klassifizierung von Oberflächenwellen-Arten 20

2.3.1 Surface Skimming Bulk Wellen 21

2.3.2 Leckwellen 21

2.3.3 Love-Wellen 22

3 Erzeugung und Empfang von Oberflächenwellen **25**

3.1 Das Delta-Funktionsmodell 26

3.2 Die elektrische Impedanz der Interdigitalwandler 28

3.3 Die induktive Ankopplung der Sensoren 31

3.3.1 Die Impedanz eines induktiv gekoppelten OFW-Sensors 32

3.3.2 Die Impedanzanpassung eines induktiv gekoppelten OFW-Sensors 33

3.4 Störeffekte bei realen Oberflächenwellen-Bauteilen 35

3.4.1 Elektrisches Übersprechen 35

3.4.2 Akustische Reflexionen 35

4 Sensorik mit Oberflächenwellen-Bauteilen 39

4.1 Massenbelegung, Einfluß dünner Schichten 41

4.2 Einfluß einer Newtonschen Flüssigkeit 42

4.3 Einfluß einer Maxwellschen Flüssigkeit 42

4.4 Leitfähigkeitseinflüsse 43

4.5 Einfluß der Temperatur 44

4.6 Sensitivität 45

5 Experimenteller Aufbau und Meßmethoden 47

5.1 Messungen mit der Oszillatormethode 48

5.2 Messungen mit dem Netzwerkanalysator 50

5.3 Herstellung der Oberflächenwellen-Bauteile 52

5.4 Die wellenführenden Schichten 55

5.4.1 Wellenführende Schicht aus SiO_2-Material 55

5.4.2 Die wellenführende Schicht aus Spin-On-Glas (SOG) 56

5.5 Die Gold-Immobilisierungsschicht 58

5.6 Experimenteller Meßaufbau 58

6 Biologische Grundlagen 61

6.1 Aufbau und Struktur des Immunoglobulinmolekül 61

6.2 Gewinnung von Antikörpern 63

6.3 Antigen-Antikörper Reaktion 64

7 Die Immobilisierungs-Chemie 65

7.1 Die Ankopplungsmethode mit Polyvinylamin (PVAm) 66

8 Meßergebnisse 71

8.1 Untersuchungen zur Charakterisierung der Immobilisierungs-Prozesse 72

8.2 Untersuchung der unspezifischen Bindung 73

8.3 Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse 75

8.4 Polyvinylamin-Aktivierungs-Vergleich 76

8.5 Vergleich der wellenführenden Schichtmaterialien 77

8.6 Konzentrations-Messungen 78

8.7 Messungen mit Serum und Blut 79

9 Zusammenfassung und Ausblick **81**

Literaturverzeichnis **83**

1. Einleitung

In unserem heutigen hochtechnisierten Zeitalter wird es immer wichtiger, komplexe Vorgänge zu erfassen und zu steuern. Einen wichtigen Baustein in diesem Zusammenhang stellen Sensoren da. Diese werden immer dort eingesetzt, wo kein direkter Zugang besteht, sei es weil wir einfach kein Sinnesorgan besitzen, welches die Daten ermitteln kann oder weil die Prozeßabläufe zu komplex oder gefährlich sind.

Neben der industriellen Anwendung hat sich in den letzten Jahren gezeigt, daß sich immer mehr Möglichkeiten ergeben, Sensoren auch verstärkt in biologischen Systemen einzusetzen. Ein solches höchst komplexes System stellen biologische Abläufe im menschlichen Organismus dar.

Besonders in einer schnellen und sicheren Erkennung von Krankheiten sind die Möglichkeiten der Sensorik noch lange nicht erschöpft, vielmehr sollte der Bedarf hier auch weiter stark ansteigen. Als Beispiel wäre es denkbar bei blutzuckerkranken Menschen eine wesentliche Vereinfachung ihrer Behandlung zu erzielen, wenn ein Sensor im Körper Daten über den aktuellen Blutzuckerspiegel erfaßt und an eine entsprechende Dosiereinheit für das Insulin weiterleitet. Deswegen wurden unter anderem in den vergangenen Jahren verstärkt Sensorkonzepte erforscht, welche die besonderen Forderungen wie hohe Sensitivität, Selektivität und Beständigkeit erfüllen. Natürlich ist im zunehmenden Maße auch der Kostenfaktor zu berücksichtigen, deshalb wird, wie auch in dieser Arbeit, eine spätere Massenfertigung und Miniaturisierung der Sensoren angestrebt. Das Sensordesign wird so ausgelegt, daß sie möglichst kostengünstig hergestellt werden können, und trotzdem ein Optimum an Qualität erreicht wird.

Ein Grundkonzept, solche Sensoren zu entwickeln, wird hier mit dieser Arbeit auf der Basis von Oberflächenwellen-Bauteilen aufgezeigt. Wie der Name schon verdeutlicht, handelt es sich hier um Sensoren, bei denen eine mechanische Welle erzeugt wird. Zu Generierung dieser Welle werden auf einem piezolektrischen Substrat Schallwandler in einem fotolithografischen Prozeß aufgebracht.

Bei Anregung mit Hochfrequenz generieren diese Schallwandler, unter Verwendung des piezoelektrischen Effektes, eine mechanische Welle. Die Übertragung der Hochfrequenz erfolgt dabei induktiv. Diese berührungslose Methode hat den entscheidenden Vorteil, daß auf die sonst üblichen Gold-Bonddrähte verzichtet werden kann. So ist eine mechanische Trennung zwischen Flüssigkeitssensor und Ansteuerelektronik gegeben, was den späteren praxisnahen Einsatz wesentlich erleichtert. Auch der Kostenfaktor der Sensorproduktion wird hierbei erheblich reduziert, da ein zusätzlicher mechanischer Schutz für die Bonddrähte entfällt.

Als Substratmaterial wird in dieser Arbeit Lithium-Tantalat verwendet. Es besitzt bei Flüssigkeitsbelegung entscheidende Vorteile gegenüber anderen piezoelektischen Materialien wie z.B. Quarz oder Lithium-Niobat.

Um eine möglichst hohe Sensitivität des Sensors zu erreichen wird eine zusätzliche Schicht

benötigt. Diese führt die Welle an der Grenzfläche zwischen Substrat und Flüssigkeit. Die typische Eindringtiefe in das Volumen liegt hierbei in der Größenordnung einer Wellenlänge. Da dadurch fast die gesamte Energie der Welle an der Oberfläche konzentriert ist, reagiert diese besonders empfindlich auf Veränderungen der physikalischen Bedingungen der Sensor-Flüssigkeits-Grenzfläche.
Bei Anlagerung eines nachzuweisenden Stoffes an der Sensoroberfläche erfolgt somit eine starke Änderung der Meßgrößen wie Schallgeschwindigkeit und Dämpfung.
Biosensoren nutzen die Bindungsprozesse zwischen Proteinen aus. Als typische Vorgehensweise wird ein Bindungspartner zuvor mit Hilfe einer chemischen oder adsorptiven Ankopplungsmethode auf der Sensoroberfläche fixiert. Es entsteht dadurch eine spezifische Beschichtung die mit dem zweiten Bindungspartner in Flüssigkeit wie Serum, Plasma oder Blut reagieren kann.
Als Nachweisanalyt werden in der medizinischen Diagnostik in immer größerem Umfang Antikörper eingesetzt. Sie besitzen die Fähigkeit, sehr spezifisch und selektiv an bestimmte Rezeptoren nach dem Schlüssel-Schloß-Prinzip anzukoppeln. Antikörper stellen eine wichtige Schlüsselkomponente in der Immunabwehr dar. Sie werden heute sogar im Kampf gegen die Immunkrankheit HIV eingesetzt. Forschern ist es gelungen, die spezifischen Bindungsregionen der Antikörper zu verändern um sie so effektiv im Kampf gegen Krankheiten einsetzen zu können.
Ein entscheidender Punkt bei der chemischen Immobilisierung des Bindungspartners auf der Bauteiloberfläche stellt die Unterdrückung der unspezifischen Ankopplung an die Sensoroberfläche dar. Die in ihrer Vielzahl vorhandenen Bestandteile im Serum oder Blut könnten zu einer unspezifischen Ankopplung an die Sensoroberfläche führen und somit das Meßergebnis verfälschen.
In dieser Arbeit wird nun gezeigt, daß durch eine bestimmte chemische Immobilisierungsmethode der Antikörper auf der Sensoroberfläche eine unspezifische Anlagerung von Fremdstoffen zu verhindern ist.
Erstmals in der Sensorik wird dazu das Polymer Polyvinylamin verwendet, das großtechnisch für die Papierindustrie hergestellt wird. Es besitzt sehr viele reaktive Amin-Gruppen an denen die Antikörper chemisch gebunden werden können. Durch diese polaren Gruppen ist Polyvinylamin wasserlöslich. Mit Polyvinylamin kann auf der Sensoroberfläche eine sehr hohe Packungs- und Beladungsdichte erziehlt werden. Es stellt in jeder Hinsicht eine gute Alternative zu dem häufig bei der Immobilisierung verwendeten Dextran dar.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für das Verständnis von Oberflächenwellen notwendigen theoretischen Grundlagen und Eigenschaften behandelt. Zu Beginn wird daher der mathematische Zusammenhang zwischen Spannungen und Verzerrungen im Festkörper beschrieben. Anschließend werden damit die Wellengleichungen im isotropen Festkörper gelöst. Auf eine Klassifizierung der verschiedenen Arten von Oberflächenwellen wird in einem kurzen Überblick in Kapitel drei eingegangen.

2.1 Grundbegriffe der Elastizitätstheorie

2.1.1 Einführung von Spannungs- und Verzerrungstensor

In der Elastizitätstheorie werden Festkörper als homogen und kontinuierlich angesehen. Dies ist möglich, da die akustische Wellenlänge λ um fünf Größenordnungen größer, als der Gitterabstand d ist.
Zur Herleitung des Verzerrungstensors wird ein infinitesimales Volumenelement dV des Festkörpers betrachtet. Dieses befindet sich zunächst im Gleichgewichtszustand und wird durch den Ortsvektor $\boldsymbol{r}$ beschrieben. Wie in Abbildung 2.1 dargestellt, erfolgt durch Einwirkung von äußeren Kräften eine Deformation des Festkörpers. Für eine homogene Deformation des Festkörpers, beispielweise durch Zug oder Druck in x_1-Richtung, ist die Verzerrung u_1/x_1 gleich dem Quotienten aus der relativen Längenänderung Δl und der Länge l des Festkörpers. Für den allgemeinen Fall einer nichthomogenen Deformation verwendet man $\partial u_i/\partial x_j$ da hier, bedingt durch die Ableitung, Verschiebungen des ganzen Körpers unberücksichtigt bleiben.
Die Auslenkung des Volumenelementes dV beschreibt der Verschiebungsvektor $\boldsymbol{u}$. Er ist gegeben durch:

$$\boldsymbol{u} = \boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r} \tag{2.1}$$

Betrachtet man vorerst nun einen Punkt der während der Deformation verschoben wird, so hat sich auch der Abstand dl zweier benachbarter Punkte geändert. Es gilt die Einsteinsche Summenkonvention. Unter Verwendung von $dl^2 = {dx_i}^2$ und $dl'^2 = {dx'_i}^2$ folgt mit

$$dl'^2 = (dx_i + du_i)^2 \tag{2.2}$$

und

$$du_i = \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k}\right) dx_k \tag{2.3}$$

Gleichung (2.4).

$$dl'^2 = dl^2 + 2S_{ik} dx_i dx_k \tag{2.4}$$

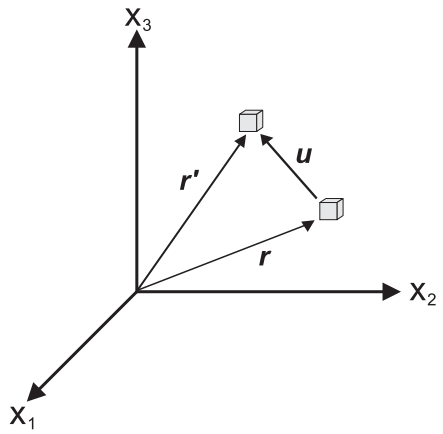

Abbildung 2.1: *Auslenkung eines infenitisimalen Volumenelementes beschrieben durch den Verschiebungsvektor* $\boldsymbol{u}$.

wobei hierbei S_{ik} den Verzerrungstensor darstellt.
Er ist gegeben durch:

$$S_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) \qquad i,j = 1,2,3. \tag{2.5}$$

Unter der Annahme, daß die Verzerrungen klein sind, können die quadratischen Terme vernachlässigt werden. Der Verzerrungstensor ist wie aus seiner Definition ersichtlich symmetrisch. Eine Betrachtung der Komponenten des Verzerrungstensors zeigt, daß bei einer reinen Scherung $\partial u_i/\partial x_j = \partial u_j/\partial x_i$ gilt und bei einer reinen Rotation $\partial u_i/\partial x_j = -\partial u_j/\partial x_i$ gegeben ist. Ein Beweis dieser Aussage findet sich in [21]. Durch Diagonalisieren des symmetrischen Verzerrungstensors kann als Endergebnis nach [11] die relative Änderung eines infinitesimalen Volumenelementes dV unter Deformation angegeben werden.

$$dV' = dV(1 + S_{ii}) \qquad S_{ii} = S_{11} + S_{22} + S_{33} \tag{2.6}$$

Die Deformation eines Festkörpers führt dazu, daß die Anordnung der Moleküle im Innern verändert wird. Das mechanische Gleichgewicht ist dadurch gestört. Es treten im Festkörper Kräfte auf, die der Deformationsrichtung entgegengerichtet wirken. Die Moleküle sind bestrebt, ihre ursprüngliche Gleichgewichtslage wieder zu erlangen, es entstehen daher innere Spannungen im Festkörper.

Da die Elastizitätstheorie nur makroskopische Abstände betrachtet, ist die Einschränkung, daß innere Kräfte nur mittelbar über die Oberfläche wirken können, gegeben. Diese Einschränkung ist jedoch bei piezoelektrischen Materialien nicht mehr gültig, da hier die elektrischen Felder in der Größenordnung der Betrachtung liegen.
Die resultierende Kraft F_i kann durch Summation der einzelnen Kraftkomponenten f_i beschrieben werden. Es ist daher möglich, die resultierende Kraft, die auf das Volumenelement dV wirkt, mit Hilfe des Volumenintegrals zu beschreiben.

$$F_i = \int f_i dV, \tag{2.7}$$

Dabei ist f_i die i-te Komponente die auf die Volumeneinheit dV wirkt.
Es ist bekannt, daß aufgrund des dritten Newtonschen Axioms eine wirkende Kraft, eine entgegengesetzte gleiche Kraft hervorruft. Daraus folgt, daß sich die Kräfte im Innern des Festkörpers aufheben. Es können also nur Kräfte betrachtet werden, die auf die Oberfläche des Volumenelements wirken. Es ist deshalb notwendig das Volumenintegral in ein Oberflächenintegral zu überführen. Dies wird ermöglicht, wenn die skalare Funktion sich als Divergenz eines Vektors ausdrücken läßt. Nach dem Gaußschen Satz wird ein Flächenintegral in das entsprechende Volumenintegral überführt, indem man das Flächenelement dA_i durch den Operator $dV\frac{\partial}{\partial x_k}$ ersetzt.
Damit folgt:

$$F_i = \int f_i dV = \int \sum_j \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} dV = \oint_{dV} \sum_j T_{ij} ds_j. \tag{2.8}$$

Der Spannungstensor T_{ij} ist ein Tensor zweiter Stufe. Er ist wie der Verzerrungstensor symmetrisch und wird durch sechs voneinander unabhängige Komponenten vollständig beschrieben. Wie in Abbildung 2.2 ersichtlich beschreiben die Elemente des Tensors T_{ij} die Kraftkomponenten welche auf die einzelnen Flächenelemente wirken. Die Kräfte in Richtung der Oberflächennormalen bewirken Zugspannungen, während die anderen Elemente Scherspannungen bewirken.

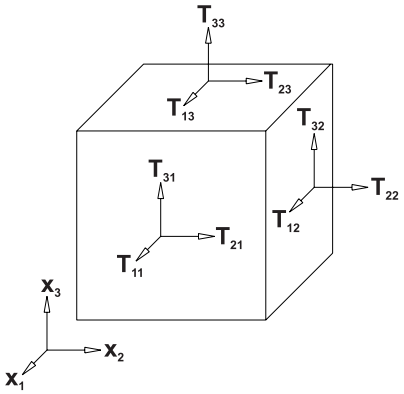

Abbildung 2.2: *Die Komponenten des Spannungstensors T_{ij}. Die i-te Komponente beschreibt die Kraft auf ein Flächenelement senkrecht zur x_j-Achse.*

2.1.2 Das Hooksche Gesetz

Im vorangegangenen Kapitel wurden die Eigenschaften eines Festkörpers durch die Spannungs- und Verzerrungstensoren beschrieben. Unter Voraussetzung kleiner Auslenkungen gilt das verallgemeinerte Hookesche Gesetz. Es beschreibt den linearen Zusammenhang zwischen Spannungs- und Verzerrungstensor. Sie werden durch den Elastizitätstensor c_{ijkl} miteinander verbunden.

$$T_{ij} = \sum_{k,l} c_{ijkl} S_{ij}. \tag{2.9}$$

Der Elastizitätstensor ist ein Tensor vierter Stufe. Eine Kombination der jeweiligen 9 Elemente von Spannungs- und Verzerrungstensor zeigt auf, daß der Elastizitätstensor 81

Elemente besitzt. Unter Einbezug der Symmetrie von T_{ij} und S_{ij} können ihre Indizes i mit j und k mit l vertauscht werden, es gilt daher:

$$C_{ijkl} = C_{jikl}, \qquad C_{ijkl} = C_{jilk}. \tag{2.10}$$

Spannungs- und Verzerrungstensor besitzen jeweils 6 unabhängigen Elemente. Eine lineare Abhängigkeit besteht daher nur noch für 36 Elemente. Eine weitere Vereinfachung folgt aus der Betrachtung der Energiedichte in einem Festkörper. Aus thermodynamischen Gründen sind nach [33] die ersten beiden Indizes mit den letzten beiden Indizes vertauschbar.

$$C_{ijkl} = C_{klij} \tag{2.11}$$

Mit Hilfe der Voigtschen Notation können die Indexpaare wie folgt zusammengefaßt werden.

$$\begin{array}{ccc} 11 \leftrightarrow 1 & 22 \leftrightarrow 2 & 33 \leftrightarrow 3 \\ 23,\, 32 \leftrightarrow 4 & 13,\, 31 \leftrightarrow 5 & 12,\, 21 \leftrightarrow 6 \end{array}$$

Unter Einbezug dieser Vereinfachung ist dann Gleichung 2.9 wie folgt auszudrücken.

$$T_m = \sum_n c_{mn} S_n. \tag{2.12}$$

Unter weiterer Ausnutzung von Symmetrieeigenschaften, wie die Möglichkeit der Vertauschung der Indizes, ergeben sich für den Elastizitätstensor c_{mn} maximal 21 unabhängige Elemente.
Bei kubischer Kristallstruktur reduzieren sich diese weiter auf die drei Elemente c_{11}, c_{12} und c_{44}. Bei monokliner Struktur sind es 13 und bei isotropen Festkörpen nur noch 2. Für die kubische Geometrie läßt sich der Elastizitätstensor folgendermaßen angeben:

$$c_{mn} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \tag{2.13}$$

Eine nützliche Darstellung der Elemente des Elastizitätstensor c_{mn} kann durch die Verwendung der Laméschen Konstanten erfolgen. Der Zusammenhang wird durch Gleichung (2.14) beschrieben:

$$\begin{aligned} c_{11} &= c_{22} = c_{33} = 2\mu + \lambda \\ c_{44} &= c_{55} = c_{66} = \mu \\ c_{12} &= c_{23} = c_{13} = \lambda. \end{aligned} \tag{2.14}$$

Für einen isotropen Festkörper läßt sich das Hookesche Gesetz mit den Laméschen Konstanten nach [11] vereinfacht darstellen:

$$T_{ij} = \lambda(S_{11} + S_{22} + S_{33})\delta_{ij} + 2\mu S_{ij} \quad , \tag{2.15}$$

wobei hier δ_{ij} das Kronecker Delta ist, es ist wie folgt definiert:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \tag{2.16}$$

2.1.3 Wellengleichung isotroper nichtpiezoelektischer Medien

Aus der Definition des Spannungstensors nach Gleichung (2.8) gilt für die i-te Komponente der Kraftdichte

$$f_i = \sum_j \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j}. \tag{2.17}$$

In Kombination mit dem zweiten Newtonschen Axiom $\boldsymbol{F} = m\boldsymbol{a}_\mathbf{s}$ muß die Kraftdichte gleich dem Produkt aus Beschleunigung $\partial^2 u_i/\partial t^2$ und der Massendichte ρ sein. Als Ergebnis erhält man die Wellengleichung für isotrope Festkörper.

$$\rho\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \sum_j \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j}. \qquad i, j = 1, 2, 3 \tag{2.18}$$

In Erwartung einer späteren Trennung der Lösung in einen longitudinalen und transversalen Anteil ist es nützlich, die Elastizitätskonstanten c_{11} und c_{44} zur Herleitung zu verwenden. Nach Gleichung (2.15) gilt:

$$T_{ij} = (c_{11} + 2c_{44})S_{ii} + 2c_{44}S_{ij} \qquad S_{ii} = \text{div } \boldsymbol{u} = \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \tag{2.19}$$

Mit dem aus Gleichung (2.5) definierten Spannungstensor ergibt sich:

$$T_{ij} = (c_{11} + 2c_{44})S_{ii} + c_{44}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) \tag{2.20}$$

Durch Kombination mit der Bewegungsgleichung erhält man nach Umformung

$$\rho\ddot{\boldsymbol{u}} = (c_{11} - c_{44})\nabla(\nabla\boldsymbol{u}) + c_{44}\nabla^2\boldsymbol{u}. \tag{2.21}$$

Beschreibt man nun die Wellengleichung mit Hilfe der Laméschen Konstanten so ergibt sich folgendes Endergebnis:

$$\rho\ddot{\boldsymbol{u}} = (\lambda + \mu)\nabla(\nabla\boldsymbol{u}) + \mu\nabla^2\boldsymbol{u}. \tag{2.22}$$

Zur Vereinfachung der Differentialgleichung zerlegen wir $\boldsymbol{u}$ in einen rotations- und einen divergenzfreien Anteil:

$$\boldsymbol{u} = \boldsymbol{u_l} + \boldsymbol{u_t} \qquad \text{mit} \quad \operatorname{div} \boldsymbol{u_t} = 0 \quad \text{und} \quad \operatorname{rot} \boldsymbol{u_l} = 0. \tag{2.23}$$

Solch eine Zerlegung ist nach [21] stets möglich. $\boldsymbol{u_l}$ und $\boldsymbol{u_t}$ genügen dann den Wellengleichungen:

$$\frac{\partial^2 \boldsymbol{u_l}}{\partial t^2} = {v_l}^2 \nabla^2 \boldsymbol{u_l}, \qquad \frac{\partial^2 \boldsymbol{u_t}}{\partial t^2} = {v_t}^2 \nabla^2 \boldsymbol{u_t}. \tag{2.24}$$

Die Gleichungen (2.24) sind gewöhnliche eindimensionale Wellengleichungen mit den gesuchten Phasengeschwindigkeiten v_l und v_t.

$$v_l = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}}, \qquad v_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}} \tag{2.25}$$

Die elastische Welle besteht somit aus zwei sich unabhängig voneinander ausbreitenden Wellenanteilen. Als Longitudinalwelle mit der Geschwindigkeit v_l bezeichnet man jene, deren Verschiebung in Richtung der Ausbreitung liegen, als Transversalwelle mit der Geschwindigkeit v_t den Anteil, dessen Verschiebungen sich senkrecht zur Ausbreitungsrichtung erstrecken. Nach Gleichung (2.25) ist ersichtlich, daß die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Longitudinalwelle stets größer als die der Transversalwelle ist. Es gilt nach [21]:

$$v_t < \sqrt{1/2} \quad v_l. \tag{2.26}$$

2.1.4 Wellengleichung in piezoelektrischen Medien

Zur Anregung von Oberflächenwellen sind piezoelektrische Materialien besonders gut geeignet. Es ist deshalb notwendig, die vorangegangenen Betrachtungen ergänzend auf piezoelektrische Medien zu erweitern.

Der piezoelektrische Effekt wurde 1880 von den Brüdern Pierre und Jaques Curie an Quarz, Rochelle-Salz und Turmalin erforscht [9]. Sie belasteten die Kristalle mit Gewichten und maßen die induzierten Spannungen. Durch Einwirkung mechanischer Kräfte auf ausgezeichnete Kristallflächen eines piezoelektrischen Kristalls wird eine Verschiebung der einzelnen Ladungsschwerpunkte bewirkt. Es entsteht dadurch eine elektrostatische Aufladung der beiden gegenüberliegenden Kristallfächen. Der Kristall verhält sich wie ein makroskopischer Dipol.
Die Umkehrung dieses Effekts wurde 1881 von J. Curie und J. Lippmann entdeckt [26].
Durch Anlegen eines elektrischen Feldes verschieben sich die Ladungen, welche durch das

Kristallgitter gebunden sind. Folge ist eine dazu proportionale mechanische Verzerrung des Kristalls. Piezoelektrizität erfordert eine bestimmte Symmetrie des Kristallgitters. Nur anisotrope Materialien können einen piezoelektrischen Effekt aufweisen, da bei ihnen durch Fehlen der Inversionssymmetrie eine oder mehrere polare Achsen möglich sind.
Durch Anlegen von elektrischen Wechselfeldern an piezoelektrische Materialien können periodisch elastische Verzerrungen und somit mechanische Schwingungen hervorgerufen werden. Piezoelektrische Substrate eignen sich daher besonders gut zur Generierung von akustischen Wellen.

Zur mathematischen Beschreibung der Verzerrung durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes an dem Kristall, muß das Hookesche Gesetz um den piezoelektrische Tensor e_{kij} und die elektrische Feldstärke $\boldsymbol{E}$ erweitert werden. Der piezoelektrische Tensor e_{kij} verbindet das elektrische Feld mit dem mechanischen Verzerrungsfeld. Aus thermodynamischn Gründen gilt hierbei $e_{ijk} = e_{ikj}$ [33].

$$T_{ij} = \sum_{k,l} c_{ijkl} S_{kl} - \sum_{k} e_{kij} E_k. \tag{2.27}$$

Im umgekehrten Fall muß die dielektrische Verschiebung D bei einer Verzerrung des Festkörpers mit einem zusätzlichen Polarisationsterm berücksichtigt werden.

$$D_i = \sum_{j} \epsilon_{ij} E_j + \sum_{j,k} e_{ijk} S_{jk} \tag{2.28}$$

Die umgekehrte Wirkung des piezoelektrischen Effekts wird durch die Inversion des Tensors e_{ijk} beschrieben. Dabei ist $\boldsymbol{\epsilon}$ der aus Elektrodynamik bekannte Dielektrizitätstensor.
Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der akustischen Wellen im Festkörper sind um etwa fünf Größenordnungen kleiner als die der elektromagnetischen. So ist es möglich, die magnetischen Felder zu vernachlässigten und das elektrische Feld $\boldsymbol{E}$ in quasistatischer Näherung als Gradient des Potentials ϕ zu beschreiben [29].

$$\boldsymbol{E} = -\nabla\phi \tag{2.29}$$

Unter Berücksichtigung der quasistatischen Näherung und Kombination der Gleichungen (2.18) und (2.27) erhält man die erste von zwei Bewegungsgleichungen:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \sum_{j,k,l} c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_l \partial x_j} + \sum_{j,k} e_{kij} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_k \partial x_j}. \tag{2.30}$$

Die dielektrischen Verschiebungen müssen den quellenfreien Maxwellgleichungen genügen. Diese Bedingung ist bei piezoelektrischen Materialien erfüllt, da sie keine freien Ladungsträger im Medium besitzen. Es kann also $\nabla \boldsymbol{D} = 0$ angenommen werden.

Unter Einbezug dieser Bedingung und Gleichung (2.28) führt dies schließlich zu der zweiten Wellengleichung:

$$\sum_{i,j} \epsilon_{ij} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_j \partial x_i} = \sum_{i,j,k} e_{ijk} \frac{\partial^2 u_j}{\partial x_k \partial x_i}. \tag{2.31}$$

Die Lösungen dieser beiden gekoppelten Wellengleichungen (2.30) und (2.31) können meist nur mit numerischen Methoden gefunden werden [16]. Für einen nicht piezoelektrischen Festkörper d.h. $e_{ijk} = 0$ entkoppeln die Differentialgleichungen und man erhält wieder die Wellengleichung (2.18). Trotz identischen elastischen Eigenschaften ist die Phasengeschwindigkeit der Welle hier höher als bei nicht piezolelektrischen Materialien. Die Piezoelektrizität führt zu einer zusätzlichen Versteifung des Materials [37].

2.2 Theorie der Oberflächenwellen

In diesem Kapitel soll nun nach der Behandlung von Volumenwellen eine ergänzende Einführung in die Theorie der Oberflächenwellen erfolgen. Wie der Name schon suggeriert, ist die Energie der Wellen an der Oberfläche des Festkörpers konzentriert. Sie reagieren deshalb besonders empfindlich auf Änderungen der physikalischen Randbedingungen. Aufgrund dieser Eigenschaft ist ihr Einsatz in der Sensorik von besonderem Interesse.

2.2.1 Oberflächenwellen isotroper Festkörper

Im vorangegangenen Kapitel wurde der verallgemeinerte Fall von Volumenwellen in einem unendlich ausgedehnten Festkörper erörtert.
Zur theoretischen Betrachtung ist jetzt eine Begrenzung auf den unteren Halbraum erforderlich. In der so geschaffenen Oberfläche existiert dann ein Wellentyp, dessen Auslenkungsamplituden mit zunehmender Tiefe im Substrat sehr rasch abfallen. Wellen dieser Art werden als Oberflächenwellen bezeichnet.
Die Festkörperoberfläche liegt bei $x_3 = 0$ in der x_1, x_2- Ebene. Im Bereich unterhalb von $x_3 < 0$ dehnt sich der Festkörper aus, oberhalb von $x_3 > 0$ sei Vakuum angenommen. Abgesehen von der Begrenzungsfläche ist der Festkörper als unendlich ausgedehnt anzusehen. Zur Veranschaulichung ist die Koordinatenwahl in Abbildung 2.3 dargestellt.

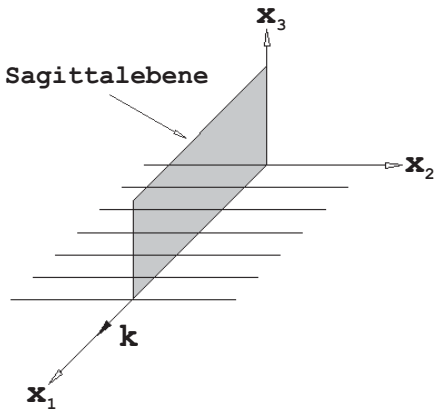

Abbildung 2.3: *Veranschaulichung des verwendeten Koordinatensystems: Die Oberfläche des Festkörpers befindet sich bei $x_3 = 0$ in der x_1, x_2- Ebene. Durch die eingezeichneten Wellenfronten wird veranschaulicht, daß sich die Oberflächenwelle in Richtung x_1 ausbreitet. Der Wellenvektor $\boldsymbol{k}$ spannt zusammen mit der x_3- Achse die Sagittalebene auf.*

Die Oberflächenwelle an der Grenzfläche zwischen Festkörper und Vakuum breite sich in Richtung x_1 aus. Zusammen mit der x_3- Achse und Wellenvektor $\boldsymbol{k}$ wird die Sagittalebene aufgespannt.
Aufgrund der Oberfläche bei $x_3 = 0$ und der Annahme, bei $x_3 > 0$ sei Vakuum, ist der obere Halbraum als kräftefrei anzusehen. Es wirken also, als weitere Randbedingung, keine äußeren Kräfte auf den Festkörper ein. Aus diesem Grund ist an der wellenleitenden Schicht Spannungsfreiheit anzunehmen. Es gilt daher

$$T_{31} = T_{32} = T_{33} = 0 \qquad \text{bei} \qquad x_3 = 0. \tag{2.32}$$

Die Rückstellkräfte sind an der Oberfläche wesentlich geringer als im Festkörperinneren. Die Oberfläche ist dadurch akustisch weicher. Aufgrund der geringeren Schallgeschwindigkeit werden die Wellen an der Oberfläche geführt.

Als Ansatz zur Lösung der Wellengleichung werden für jede Auslenkungskomponente Partialwellen der folgenden Form angenommen:

$$u_{j(m)} = \alpha_{j(m)} \exp\left(\mathrm{i} b_{(m)} k x_3\right) \exp\left(\mathrm{i} k (x_1 - vt)\right). \tag{2.33}$$

Diese Partialwellen breiten sich in Richtung x_1 mit der Phasengeschwindigkeit v und der Amplitude α aus. Der zweite Exponentialterm in Gleichung (2.33) bewirkt, daß die Amplitude mit zunehmender Substrattiefe in negativer x_3-Richtung abfällt. Der Imaginärteil von b ist negativ, so verschwindet die Amplitude α mit $x_3 \to -\infty$. Dieser Ansatz wird in die Wellengleichung (2.18) eingesetzt es ergibt sich die folgende Eigenwertgleichung:

$$\Gamma_{ij}\alpha_j = \rho v^2 \alpha_j \tag{2.34}$$

$$\Rightarrow (\Gamma - \rho v^2 \mathbb{E})\boldsymbol{\alpha} = 0 \quad \text{mit} \quad \mathbb{E} = \delta_{ij} \tag{2.35}$$

und

$$\Gamma = \begin{pmatrix} c_{11} + c_{44}b^2 & 0 & (c_{11} - c_{44})b \\ 0 & c_{44}(1 + b^2) & 0 \\ (c_{11} - c_{44})b & 0 & c_{44} + c_{11}b^2 \end{pmatrix}. \tag{2.36}$$

Die Eigenwertgleichung ist lösbar, wenn die Koeffizientendeterminante verschwindet:

$$\det\left(\Gamma - \lambda_{(m)}\mathbb{E}\right) = 0 \tag{2.37}$$

Aus diesen Bedingungen erhält man das charakteristische Polynom, dessen Lösung die *Eigenwerte* λ_m ergeben, mit

$$\lambda_1 = c_{11}(1 + b_{(1)}^2) \quad \lambda_2 = \lambda_3 = c_{44}(1 + b_{(2)(3)}^2). \tag{2.38}$$

Für die Eigenvektoren $\boldsymbol{\alpha_m}$ ergeben sich:

$$\alpha_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ b_{(1)} \end{pmatrix}, \quad \alpha_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha_3 = \begin{pmatrix} -b_{(3)} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{2.39}$$

Nach Gleichungen (2.35) und (2.37) müssen die Eigenwerte die Bedingung $\lambda_n = v^2\rho$ erfüllen. Hieraus lassen sich die Abklingkonstanten als Funktion der Phasengeschwindigkeit darstellen:

$$b_{(1)} = \sqrt{\frac{\rho v^2}{c_{11}} - 1} = -\mathrm{i}\sqrt{1 - \frac{v^2}{{v_\mathrm{l}}^2}} \qquad v_\mathrm{l} = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}} \tag{2.40}$$

$$b_{(2)} = b_{(3)} = -\mathrm{i}\sqrt{1 - \frac{v^2}{{v_\mathrm{t}}^2}} \quad v_\mathrm{t} = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}. \tag{2.41}$$

Man erhält also drei Lösungen $u_{j(m)}$ mit unterschiedlichen Abklingkonstangten $b_{(m)}$. Unter Beachtung der Randbedingung von Gleichung (2.32) ist die Wellengleichung nun lösbar. Dafür werden die einzelnen Partialwellen in geeigneter Form zu einer Gesamtwelle linearkombiniert:

$$u_j = \left(\sum_m C_m \alpha_{j(m)} \exp(\mathrm{i}kb_{(m)}x_3)\right) \exp(\mathrm{i}k(x_1 - vt)). \tag{2.42}$$

Erneutes Einsetzen in die Wellengleichung (2.18) führt dann auf ein lineares Gleichungssystem für die Wichtungskoeffizienten C_m:

$$K\boldsymbol{C} = 0 \quad \text{mit} \quad K_{jm} = \begin{pmatrix} 2c_{44}b_{(1)} & 0 & c_{44}(1-b_{(3)}^2) \\ 0 & c_{44}b_{(2)} & 0 \\ c_{11}-2c_{44}+c_{11}b_{(1)}^2 & 0 & 2c_{44}b_{(3)} \end{pmatrix}. \tag{2.43}$$

Nichttriviale Lösungen ergeben sich, wenn das charakteristische Polynom identisch Null ist.

$$c_{44}b_{(2)}[2c_{44}b_{(1)}2c_{44}b_{(3)} - c_{44}(1-b_{(3)}^2)(c_{11}-2c_{44}+c_{11}b_{(1)}^2)] = 0 \tag{2.44}$$

Für $b_{(2)} = 0$ verschwindet das Polynom. Diese leicht ersichtliche Lösung stellt eine Volumenscherwelle dar, die nur Auslenkungskomponenten in x_2- Richtung besitzt. Sie breitet sich also parallel zur Oberflächenwelle aus. Ferner ist die Auslenkungsamplitude unabhängig von der Entfernung zur Festkörperoberfläche.
Ebenfalls findet sich eine Lösung, wenn der Ausdruck in den eckigen Klammern identisch Null ist. Dies führt unter Berücksichtigung der Gleichungen (2.40) und (2.41) nach [14] zu folgendem Zusammenhang:

$$-4b_{(1)}b_{(3)} = (1-b_{(3)}^2) \quad \leftrightarrow \quad \left[2-\frac{v^2}{{v_\mathrm{t}}^2}\right]^2 = 4\sqrt{1-\frac{v^2}{{v_\mathrm{l}}^2}}\sqrt{1-\frac{v^2}{{v_\mathrm{t}}^2}} \quad . \tag{2.45}$$

Als Näherung kann Gleichung (2.45) nach [48] durch das Verhältnis von Phasengeschwindigkeit v und v_t angegeben werden:

$$\frac{v}{v_\mathrm{t}} \approx \frac{0,718-(v_\mathrm{t}/v_\mathrm{l})^2}{0,75-(v_\mathrm{t}/v_\mathrm{l})^2} \tag{2.46}$$

Aus dieser Gleichung lassen sich wichtige Eigenschaften der Oberflächenwelle ermitteln. Man erkennt, daß die Ausbreitungsgeschwindigkeit der hier betrachteten Welle stets kleiner als die der transversalen Volumenwelle ist. Nach Gleichung (2.26) ist das Verhältnis der transversalen und longitudinalen Geschwindigkeiten kleiner als $\sqrt{1/2}$. Somit ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit v immer kleiner als die kleinstmöglichen Geschwindigkeiten der Volumenwelle. Die Abklingkonstanten aus Gleichung (2.40) und (2.41) sind also rein imaginär, die Amplitude der Welle fällt dadurch mit steigender Tiefe exponentiell ab.

Es ist jedoch noch zu untersuchen inwiefern eine Kopplung zwischen der Oberflächenwelle und der Volumenwelle besteht. Im Folgenden sind $\boldsymbol{k_{\mathrm{OFW}}}$ und $\boldsymbol{k_{\mathrm{VW}}}$ die Wellenvektoren der Oberflächenwelle (OFW) und der Volumenwelle (VW) (Abbildung 2.5). Aus Gründen der $\boldsymbol{k}$-Vektor-Erhaltung kann man nun für die Ankopplung der Oberflächenwelle an die Volumenwelle unter einem Winkel β fordern:

$$cos\beta = \frac{\boldsymbol{k_{\mathrm{OFW}}}}{\boldsymbol{k_{\mathrm{VW}}}} = \frac{v_{\mathrm{VW}}}{v_{\mathrm{OFW}}} \quad . \tag{2.47}$$

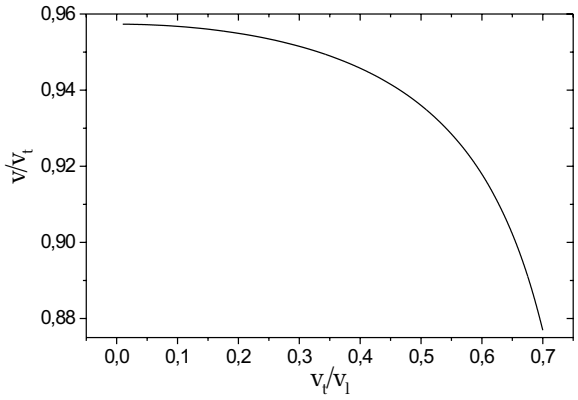

Abbildung 2.4: *Verhältnis der Phasengeschwindigkeit v einer Oberflächenwelle in Einheiten von v_t als Funktion des Geschwindigkeitsverhältnis $v_\mathrm{t}/v_\mathrm{l}$. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit v ist stets kleiner als die kleinste Geschwindigkeit mit der sich Volumenwellen ausbreiten können. [13]*

Da die Oberflächenwelle immer langsamer als die Volumenwelle ist, läßt sich kein Winkel finden, der Gleichung (2.47) erfüllt. Daher ist im isotropen Festkörper eine Kopplung dieser Oberflächenwelle und der Volumenwelle nicht möglich. Somit findet keine Energiedissipation in das Volumen statt.

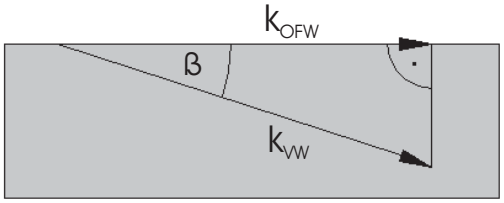

Abbildung 2.5: *Bedingung zur Ankopplung einer Oberflächenwelle an eine Volumenwelle. Es zeigt sich, daß im isotropen Festkörper kein Winkel β existiert, unter dem eine Oberflächenwelle an eine Volumenwelle ankoppeln kann.[6]*

Löst man nun das Gleichungssystem (2.43) unter Einbezug der Gleichung (2.45) ergeben sich für die Auslenkungskomponenten der Oberflächenwelle:

$$
\begin{aligned}
u_1 &= \mathrm{A}\left[\exp(\mathrm{i}kb_{(1)}x_3) - \sqrt{-b_{(1)}b_{(2)}}\exp(\mathrm{i}kb_{(2)}x_3)\right]\exp[\mathrm{i}k(x_1 - v_\mathrm{R}t)] \qquad (2.48)\\
u_2 &= 0\\
u_3 &= \mathrm{iA}\sqrt{\frac{b_{(1)}}{b_{(2)}}}\left[\exp(\mathrm{i}kb_{(2)}x_3) - \sqrt{-b_{(1)}b_{(2)}}\exp(\mathrm{i}kb_{(1)}x_3)\right]\exp[\mathrm{i}k(x_1 - v_\mathrm{R}t)]
\end{aligned}
$$

wobei A eine Konstante ist. Oberflächenwellen dieser Art werden als Rayleighwellen bezeichnet, benannt nach Lord Rayleigh welcher 1885 diesen Wellentyp beschrieben hat [38].

Betrachtet man nun Gleichung (2.48) etwas näher, so stellt man fest, daß sich die Teilchen in Ellipsenbahnen in der Sagittalebene um ihre Ruhelage bewegen. In Abbildung 2.6 sind die transversalen und longitudinalen Auslenkungskomponenten der Rayleighwelle dargestellt. Mit steigender Tiefe nähert sich die longitudinale Komponente u_1 bei ca. 0.2λ ihrer Nullstelle an. Die Auslenkung wird also rein transversal. Danach wechselt die Longitudinalauslenkung das Vorzeichen, dadurch ändert sich der Drehsinn der Ellipsenbahnen

der Teilchen. Je weiter man sich von der Oberfläche entfernt, desto geringer werden die Auslenkungsamlituden. Bereits bei einer Tiefe von drei Wellenlängen sind die Amplituden praktisch auf Null zurückgegangen.

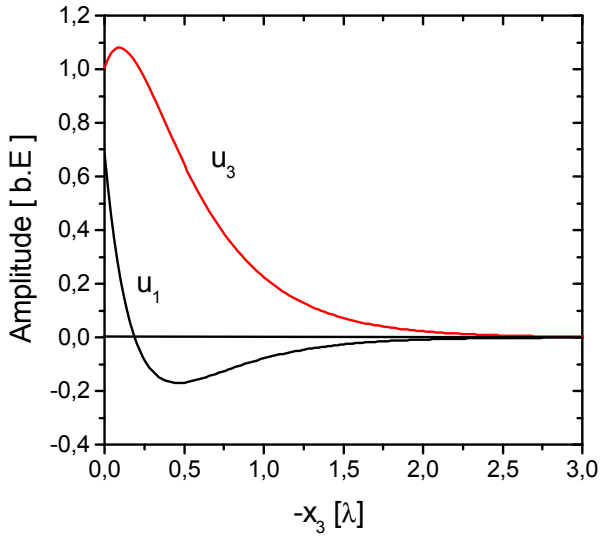

Abbildung 2.6: *Darstellung der Tiefenabhängigkeit der longitudinalen und der transversalen Komponenten u_1 und u_3 der Rayleighwelle in Einheiten der Wellenlänge, bezogen auf den Abstand zur Festkörperoberfläche. Mit $v_t/v_l = 0.55$ und $A = 1.56$.[13]*

Da somit fast die gesamte Energie an der Oberfläche konzentriert ist reagiert die Welle besonders stark auf Änderungen der physikalischen Randbedingungen zwischen Festkörper und Grenzschicht. Es liegt daher nahe diesen Wellentyp in der Sensorik einzusetzen.

2.2.2 Oberflächenwellen anisotroper Festkörper

Im isotropen Festkörper breiten sich nur die Rayleigh- und die Volumenscherwelle parallel zur Oberfläche aus. Die Situation ändert sich jedoch bei anisotropen Festkörpern. Beim Übergang vom isotropen- zum anisotropen- Festkörper wächst die Zahl der unabhängigen Komponenten des Elastizitätstensors c_{ijkl}, da diese jetzt zusätzlich noch von der gewählten Kristallrichtung abhängig sind. Somit lassen sich die Lösungen der Wellengleichungen nicht mehr exakt herleiten, sondern nur noch numerisch ermitteln. Im Folgenden werden nun qualitativ die Konsequenzen beim Übergang vom isotropen zum anisotropen Festkörper erörtert.

1. Bedingt durch die Anisotropie des Festkörpers sind die Ausbreitungsgeschwindigkeiten von Volumenwellen und Oberflächenwellen richtungsabhängig.

2. Es ist weiterhin möglich durch Linearkombination der Partialwellen Lösungen zu finden. Jedoch ist das Variieren der Teilchenauslenkungen, bezogen auf die Kristallorientierung zu beachten. Diese sind bei anisotropen Festkörpern nicht mehr nur in der Sagittalebene möglich, sondern in allen drei Raumrichtungen. Die Symmetrieeigenschaften werden dadurch beschränkt.

3. Es existieren jedoch Kristallrichtungen, in denen eine oder mehrere Teilchenauslenkungen der Oberflächenwellen vernachlässigbar klein werden oder ganz verschwinden. Diese Richtungen werden *Reinmodenrichtungen* genannt. Im Falle von $LiTaO_3$ existieren, wie in Abbildung 2.7 ersichtlich zwei Kristallschnitte bei denen dies der Fall ist. Sie ähneln einer Rayleigh- beziehungsweise einer Scher- Oberflächenwelle und werden deshalb als *Quasi-Rayleighwelle* und *Quasi-Scherwelle* bezeichnet. Reinmodenrichtungen sind fast immer mit einer besonderen Kristallsymmetrie korreliert.

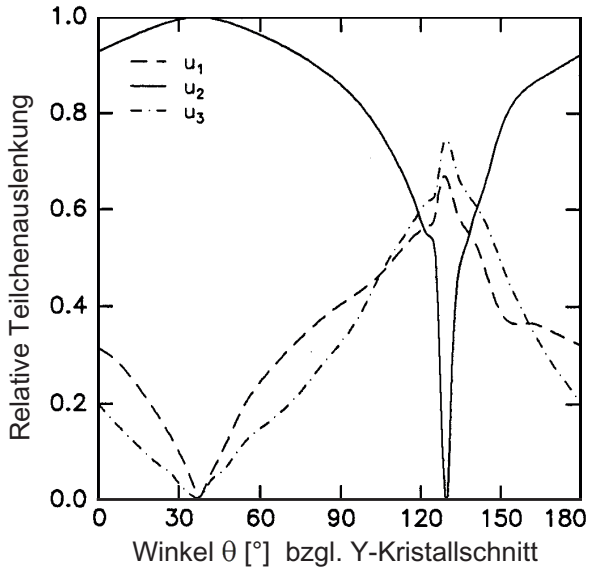

Abbildung 2.7: *Relative Auslenkungen der Teilchen an der Oberfläche des Festkörpers in Abhängigkeit des Kristallschnittes. Es existieren Kristallrichtungen, in denen eine oder mehrere Teilchenauslenkungen der Oberflächenwellen vernachlässigbar klein werden oder ganz verschwinden. In dieser Abbildung ist eine Berechnung für $LiTaO_3$ mit einer freien Oberfläche an Luft gezeigt. Es sind deutlich die beiden Reinmodenrichtungen bei* 36° *mit einer* Quasi-Scherwelle *und bei* 126° *mit einer* Quasi-Rayleighwelle *zu erkennen. [30]*

4. Phasen und Gruppengeschwindigkeit sind außerhalb der Reinmodenrichtungen nach Betrag und Phase verschieden. Als Folge fließt die Signalleistung nicht mehr parallel zum Wellenvektor $\boldsymbol{k}$. In diesen Richtungen treten sogenannte *Surface Skimming Bulk Wellen (SSBW)* auf. Bei dieser Wellenart verläuft der Wellvektor $\boldsymbol{k}$ parallel zur Oberfläche. Der Energiefluß beschrieben durch den Poyntingvektor $\boldsymbol{S}$ zeigt unter einem kleinen Winkel ins Substratinnere. Daher taucht die Welle mit zunehmender Laufstrecke d immer tiefer ins Festkörperinnere ab. Dies hat zur Folge, daß die Teilchenauslenkungen an der Oberfläche mit zunehmender Laufstrecke proportional mit $\sqrt{1/d}$ abnehmen [24]. In Abbildung 2.8 wird dieser Zusammenhang dargestellt.

5. Die komplexen Abklingkonstanten b sind jetzt nicht mehr rein imaginär, sondern weisen in x_3- Richtung einen realen Anteil auf, was zur Folge hat, daß die Teilchenauslenkungen ein oszillierendes Abklingverhalten in das Substratinnere aufweisen.

6. Es treten Leckwellen auf, die näher in Kapitel 2.3.2 beschrieben werden.

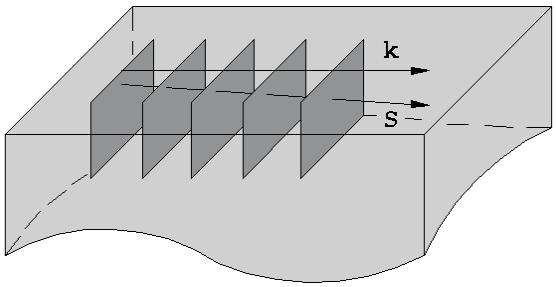

Abbildung 2.8: *Ausbreitung der horizontalen Scher-Volumenwelle (SSBW). Der Wellenvektor* $\boldsymbol{k}$ *beitet sich dabei parallel zur Oberfläche aus, die Wellenfronten (dunkelgrau) der SSBW stehen dadurch senkrecht. Der Energiefluß in Richtung des Poyntingvektor* $\boldsymbol{S}$ *ist nicht mehr kollinear zum Wellenvektor* $\boldsymbol{k}$*. Als Folge davon nimmt die Teilchenauslenkung an der Oberfläche mit zunehmender Laufstrecke deutlich ab.*

2.2.3 Oberflächenwellen piezoelektrischer Festkörper

Im Kapitel 2.1.4 wurde die Herleitung der Wellengleichungen (2.30) und (2.31) im piezoelektrischen Fall beschrieben. Im allgemeinen ist dieses System aus vier gekoppelten Differentialgleichungen nur numerisch lösbar. Wie im nicht piezoelektrischen Fall werden als Lösungsansatz ebene Partialwellen gewählt, die sich in x_1- Richtung ausbreiten.

$$u_{j(m)} = \alpha_{j(m)} \exp\left(\mathrm{i}b_{(m)}kx_3\right) \exp\left(\mathrm{i}k(x_1 - vt)\right). \tag{2.49}$$

$$\Phi = \alpha_4 \exp\left(\mathrm{i}b_{(m)}kx_3\right) \exp\left(\mathrm{i}k(x_1 - vt)\right). \tag{2.50}$$

Da die Lösungsansätze für die akustischen und die elektrischen Partialwellen formal gleich sind, kann das elektrische Potential als vierte Komponente des Auslenkungsvektors $\boldsymbol{u}$ aufgefaßt werden: $\boldsymbol{u}_4 = \Phi$.
Einsetzen der Partialwellen in die Wellengleichungen (2.30) und (2.30) ergibt das Gleichungssystem:

$$(\Gamma - \rho v^2 \mathbb{E})\boldsymbol{\alpha} = 0 \quad \text{mit} \quad \mathbb{E} = \delta_{ij} \quad \text{und} \quad \mathbb{E}_{44} = 0 \quad . \tag{2.51}$$

Im Gegensatz zum isotropen Fall handelt es sich hier um keine Eigenwertgleichung. Nichttriviale Lösungen ergeben sich wiederum, wenn die Determinante identisch gleich Null ist. Das charakteristische Polynom ist, bedingt durch die quadratischen Abhängigkeit der Koeffizienten von Γ in b, von 8. Grade. Die Lösungen können dadurch nur mit Hilfe des Variationsverfahrens gefunden werden. Durch Einsetzen eines günstigen Wertes für v erhält man vier Lösungen b_m. Mit Gleichung (2.51) lassen sich die Amplituden $\alpha_{j(m)}$ bis auf einen konstanten Faktor C_m ermitteln. Wie im isotropen Fall setzt sich die Gleichung für die Oberflächenwelle aus Linearkombinationen der Partialwellen zusammen.

$$u_j = \left(\sum_{m=1}^{4} C_m \alpha_{j(m)} \exp(\mathrm{i}kb_{(m)}x_3)\right) \exp(\mathrm{i}k(x_1 - vt)) \tag{2.52}$$

$$\Phi = \left(\sum_{m=1}^{4} C_m \alpha_{j(m)} \exp(\mathrm{i}kb_{(m)}x_3) \right) \exp(\mathrm{i}k(x_1 - vt)). \tag{2.53}$$

Durch erneutes Einsetzen erhält man ein lineares Gleichungssystem in C_m, dessen Koeffizeintedeterminante für die richtige Wahl von v identisch gleich Null sein sollte. Nach [13] können nun die Lösungen für die Oberflächenwellen als scharfe Minima dieser Determinante betrachtet werden. Die Korrelation der Minima mit v zeigt dann an, welche Werte die Randbedingungen am besten erfüllen. Somit sind alle Eigenschaften der Welle bekannt.

Der piezoelektrische Kopplungsfaktor

Nachdem nun der formale Lösungsansatz für die Wellengleichung von piezoelektrischen Medien besprochen wurde, soll nun der Einfluß der Piezoelekrizität mit einer für die Praxis vorteilhaften Kenngröße erörtert werden. Zunächst ist die Modifizierung des Elastizitätstensors aus Gleichungen (2.30) und (2.31) nötig, sie wird wie folgt angegeben:

$$c\prime_{ijkl} = c_{ijkl}(1 + K^2_{ijkl}) \quad . \tag{2.54}$$

Die Konstante K_{ijkl} ist dabei ein Maß für die Stärke des piezoelektrischen Effektes und die dadurch hervorgerufene Änderung des Elatizitätstensors. Der Einfluß von K^2 bewirkt eine zusätzliche Versteifung des Festkörpers aufgrund der rücktreibenden elektromagnetischen Kraftkomponenten und damit eine Erhöhung der Schallgeschwindigkeit. Es gilt daher:

$$v\prime = \sqrt{\frac{c\prime}{\rho}} \qquad \geq \qquad v = \sqrt{\frac{c}{\rho}} \quad . \tag{2.55}$$

Der Kopplungsfaktor K^2 ist bei Volumenwellen berechenbar, bei Oberflächenwellen ist eine derartige Zerlegung des Elatizitätstensors jedoch nicht möglich. Gleichwohl möchte man auch hier ein Maß für den Einfluß der Piezoelektrizität finden, deshalb wird für die Oberflächenwellen definiert:

$$K^2 = 2\,\frac{v - v_{\mathrm{kurz}}}{v} = 2\,\frac{\Delta v}{v} \quad . \tag{2.56}$$

Die piezoelektrische Kopplung wird über die relative Änderung der Schallgeschwindigkeit, bei Kurzschluß des elektrischen Feldes an der Substratoberfläche definiert. v ist dabei die Geschwindigkeit der Welle für eine freie Oberfläche, sie hängt von den elastischen, piezoelektrischen und dielektrischen Eigenschaften des Festkörpers ab. v_{kurz} ist die Geschwindigkeit bei einer kurzgeschlossenen Oberfläche. Die Oberfläche wird dazu mit einem dünnen Metallfilm beschichtet, welcher diese elektrisch kurzschließt und somit den piezoelektrischen Effekt an der Oberfläche unterdrückt. Die Welle breitet sich dann wie in einem rein elastischen nicht piezoelektrischen Festkörper aus. Somit ist die zusätzliche Versteifung des Substrates aufgehoben. Der Einfluß des piezoelektrische Effektes kann leicht durch Messung der einzelnen Schallgeschwindigkeiten ermittelt werden. Die Größe von K^2 hängt dabei von der Art des Substrates aber auch von dem gewählten Kristallschnitt ab.

Die Abhängigkeit der Kopplungskonstante und der einzelen Schallgeschwindigkeiten sind, bezüglich des Kristallschnittes des Substrates, in Abbildung 2.9 dargestellt.
Haben die Lösungen der Wellengleichung die gleiche Teilchenauslenkung wie die nicht piezoelektrischen Lösungen, sind jedoch an das elektrische Potential gekoppelt, so spricht man von Quasi- Rayleigh und Quasi- Scherwellen. Gleiches gilt für andere Oberflächenwellen-Arten. Für Materialien mit bestimmten Symmetrien existieren also Ausbreitungsrichtungen, in denen einzelne Komponenten der Teilchenauslenkungen entkoppeln. Dies ist zum Beispiel beim häufig verwendetem $LiTaO_3$ der Fall.

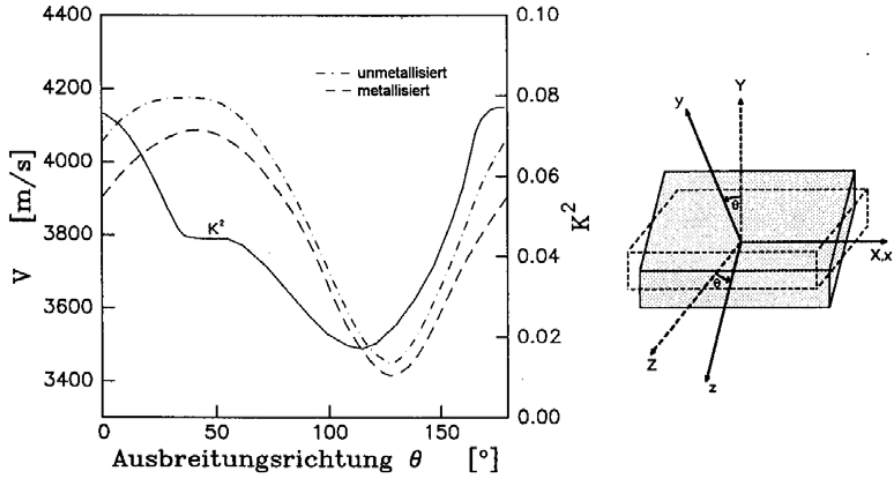

Abbildung 2.9: ***Links****: Ausbreitungsgeschwindigkeiten einer Oberflächenwelle auf $LiTa0_3$ mit und ohne Metallisierung. Auf unmetallisierter Oberfläche breitet sich die Welle aufgrund der piezoelektrischen Versteifung stets schneller aus als auf der metallisierten Oberfläche. Der relative Unterschied dieser Schallgeschwindigkeiten definiert die Kopplungskonstante K^2. Bei $\theta = 36°$ findet sich die quasi- Scher- und bei $\theta = 126°$ die quasi- Rayleighwelle.* ***Rechts****: Definition des Kristallschnittes durch den Winkel θ. Das Koordinatensystem x, y, z wird um den Winkel θ durch Drehung um die x- Achse in das neue Koordinatensystem x, Y, Z transformiert. Die Y- Achse bildet dabei die Oberflächennormale zur Ausbreitungsrichtung in X-Richtung. Nach [53]*

Die folgende Tabelle zeigt die Kopplungskonstanten verschiedener gängiger Materialien, die in der Oberflächenwellentechnik eingesetzt werden:

Material	Schnitt	Richtung	$K^2_{\mathrm{OFW}}[\%]$	v [m/s]	Wellentyp
Quarz	ST	X	0.18	3158	RW
$LiNbO_3$	41° rot Y	X	0.35	4792	LW (SH)
$LiTaO_3$	126° rot Y	X	2.1	3425	LW (RW)
$LiTaO_3$	36° rot Y	X	4.7	4177	LW (SH)

Tabelle 2.1: *Daten einiger gängigen Substratmaterialien. LW: Leckwelle, SH: Scherwelle, RW: Rayleighwelle.*

2.3 Klassifizierung von Oberflächenwellen-Arten

In dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Oberflächenwellen-Sensors für die medizinische Diagnostik beschrieben. Es sollen Flüssigkeiten wie Blut, Serum oder Plasma auf bestimmte Inhalte untersucht werden. Ein besonderes Augenmerk muß dabei auf die Oberflächenwellen-Art gelegt werden. In der Gassensorik werden meist Rayleighwellen eingesetzt [50]. Bei der Flüssigkeitsensorik ist dieser Wellen-Typ der denkbar ungeeignetste, da die Teilchenauslenkungen auch in der Sagittalebene, also senkrecht zur Oberfläche des Substrates erfolgt. Während fluide Medien verschwindend geringe Rückstellkräfte bei Scherungen aufweisen, können sich longitudinal polarisierte Schallwellen mit einer Schallgeschwindigkeit ausbreiten, die viel höher als bei Gasen ist. So können schon geringe Teilchenauslenkungen in der Sagittalebene Kompressionswellen in der Flüssigkeit anregen.

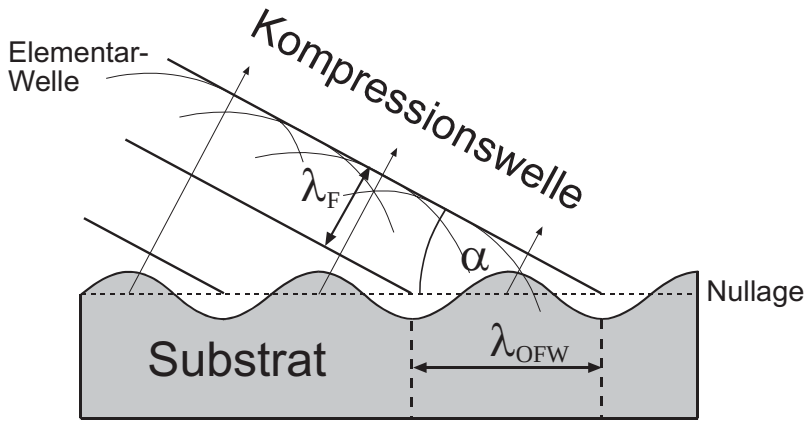

Abbildung 2.10: *Abstrahlung, der durch Oberflächenwellen erzeugten Kompressionswellen in eine Flüssigkeit. Dargestellt ist ein Querschnitt durch das Substratmaterial (grau) mit der darüber angrenzenden Flüssigkeit. Durch die Auslenkungen der Teilchen senkrecht zur Substratoberfläche werden Druckänderunen in der Flüssigkeit erzeugt. Durch konstruktive Interferenz der Elementarwellen entstehen so Kompressionswellen, welche unter dem Winkel α nach Gleichung (2.57) in das flüssige Medium abgestrahlt werden. Eine Signalübertragung ist im allgemeinen bei dieser Oberflächenwellen-Art nicht möglich, da die Oberflächenwelle mit zunehmender Laufstrecke Energie in die Flüssigkeit abstrahlt und somit stark gedämpft wird.*

Breiten sich mechanische Verzerrungen auf der Substratoberfläche aus, so erzeugen diese Druckschwankungen in der Flüssigkeit. Die Druckschwankungen breiten sich dabei in den meisten Flüssigkeiten mit einer geringeren Schallgeschwindigkeit v_f, als die der Oberflächenwellen des Substrates mit der Geschwindigkeit v_s aus. Die so erzeugten einzelnen Druckwellen in der Flüssigkeit bilden durch konstruktive Interferenz eine Wellenfront, die sich unter dem Winkel α zur Sensoroberfläche ausbreitet.
Für diesen Winkel gilt nach Abbildung 2.10:

$$\sin\alpha = \frac{\lambda_\mathrm{f}}{\lambda_\mathrm{s}} = \frac{v_\mathrm{f}}{v_\mathrm{s}} \quad . \tag{2.57}$$

In den meisten Fällen ist die Schallgeschwindigkeit der Flüssigkeit v_f kleiner als die des Substrates v_s, so daß konstruktive Interferenz vorliegt. Um die Bildung von Kompressionswellen zu vermeiden müssen deshalb die Teilchenauslenkungen in der Substratoberfläche liegen. So eignen sich für die Flüssigkeitsensorik nur Substrate, bei denen eine horizontal polarisierte Oberflächenwelle erzeugt werden kann. Im allgemeinen wird diese Wellenart mit der Abkürzung (SH)-Welle bezeichnet.
Solche horizontal polarisierte Oberflächenwellen lassen sich grob in drei Gruppen gliedern, die im Folgenden beschrieben werden.

2.3.1 Surface Skimming Bulk Wellen

Als erste von drei SH-Welle ist hier die *Surface Skimming Bulk Welle (SSBW)* zu nennen. Sie ist jedoch nicht zu den reinen Oberflächenwellen zu zählen, da sie sich mit zunehmender Laufstrecke in eine Vollumenwelle umwandelt (siehe Kapitel 2.2.2 Punkt 5). Technisch wird dies durch kürzere Laufstrecken ausgeglichen. Die geringe Energiedichte an der Oberfläche bewirkt jedoch, daß die SSBW-Bauelemente unempfindlicher gegenüber Störungen sind. Somit ist die Herstellung von robusten und langzeitstabilen Bauelementen möglich [24]. Um das Abtauchen der Welle ins Substratinnere zu verhindern, werden periodische metallische Streifenstrukturen an der Oberfläche der Laufstrecke aufgebracht. Diese verlangsamen die Schallgeschwindigkeit an der Substratoberfläche, so wird ein Abtauchen der SSBW verhindert. Die regelmäßigen Streifenstrukturen werden als Massengitter bezeichnet, sie haben eine zusätzliche frequenzselektierende Wirkung.
Der durch diese Maßnahme erzeugte Wellentyp wird als transversale Oberflächenwelle *(Surface Transverse Wave, STW)* bezeichnet. Die Laufstreckendämpfung ist dabei mit der der Rayleighwellen vergleichbar. Das Einsatzgebiet dieser Wellenart liegt bei Bauelementen bei denen eine Unempfindlichkeit gegenüber physikalischen Störungen an der Oberfläche, durch zusätzliche dünne Schichten oder Verschmutzungen gefordert wird.

2.3.2 Leckwellen

Lithiumtantalat wird in dieser Arbeit als piezoelektrisches Substratmaterial für die Sensoren verwendet. Deshalb soll an dieser Stelle näher auf die auftretenden Quasi-Oberflächenwellen eingegangen werden. Horizontal polarisierte Oberflächenwellen treten nur bei wenigen Substratmaterialien auf. Beispiele sind hierfür das schon erwähnte $LiTaO_3$ mit einem Kristallschnitt von 36° rot YX und $LiNbO_3$ mit 41° rot YX. Bei $LiTaO_3$ existiert eine Oberflächenwelle, die zu den Leckwellen gezählt wird. Der Name rührt daher, daß die Welle nur zusammen mit einer ebenfalls horizontal polarisierten Volumenwelle auftritt, in die ständig Energie dissipiert. Dieser Energieverlust führt dazu, daß sich die Oberflächenwelle langsam in eine Volumenwelle umwandelt. Dies ist möglich, da die Vollumenwelle langsamer als die Oberflächenwelle ist und somit die Kopplungsbedingung aus Gleichung (2.47) erfüllt ist. Der Unterschied zwischen der Leckwelle und der zuvor beschriebenen SSB-Welle besteht darin, daß sich die SSB-Welle mit zunehmender Laufstrecke nicht mehr parallel zur Oberfläche ausbreitet, sondern sehr schnell ins Substratinnere abtaucht. Die Energiedichte

längs der Oberfläche nimmt rasch ab, so daß die Teilchenauslenkungen an der Oberfläche schnell abklingen. Die SSB-Welle wird deshalb nicht als reine Oberflächenwelle betrachtet. Bei der Leckwelle ist jedoch, bei geeigneter Wahl des Kristallschnittes ein Minimum der Dämpfung zu erziehlen, so daß der Einsatz dieser Wellenart in der Signalübertragung möglich ist. Im Falle von $LiTaO_3$ ist in der folgenden Abbildung der Dämpfungskoeffizient gegenüber dem Winkel des Kristallschnittes aufgetragen. Deutlich sind hierbei die Minima bei 36° mit einer Quasi-Scherwelle und bei 128° mit einer Quasi-Rayleighwelle zu erkennen.

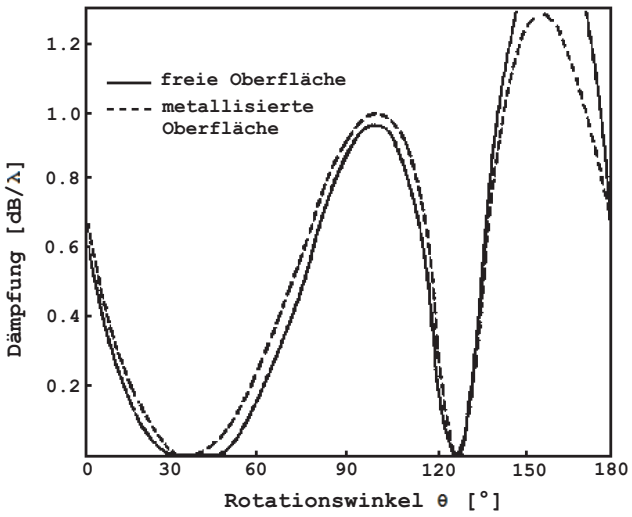

Abbildung 2.11: *Aufgetragen sind der Dämpfungskoeffizient der Leckwelle gegenüber dem Winkels θ des Kristallschnittes. Man erkennt deutlich die Minima bei 36° und 128° welche zu einer horizontal polarisierten Leckwelle bzw. zu einer Quasi-Rayleighwelle gehören. [54]*

Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß die Leckwellen keine reinen Scherwellen sind. So beträgt das Verhältniss von Quer- zur Vertikalkomponente für 36° rot YX $LiTaO_3$ *14.3* und für 41° rot YX $LiNbO_3$ nur *3.5*. Dieses Verhältnis ist bei der Flüssigkeitssensorik, unter Einbezug der im Kapitel 2.3.1 beschriebenen Kriterien, für die Substratauswahl von entscheidender Bedeutung.
Mit der Metallisierung der Laufstrecke und der dadurch hervorgerufenen Aufhebung der piezoelektrischen Versteifung ist eine deutliche Erhöhung der Empfindlichkeit des Sensors zu erreichen. Die Oberfläche ist dadurch akustisch weicher. Die Endringtiefe der Leckwelle in das Substrat veringert sich von 10 λ auf nur noch 2 λ, siehe Abbildung 2.12. Später wird gezeigt, daß eine Metallisierung den Leitfähigkeitseinfluß bei Flüssigkeitsbeladung unterdrücken kann. Leckwellen-Sensoren eignen sich somit gut für die Biosensorik. Ein erfolgreicher Einsatz solcher Sensoren wurden in [51] beschrieben.

2.3.3 Love-Wellen

Im Vorangegangenen wurden die horizontal polarisierten Leckwellen beschrieben. Mit ihrer Erzeugung auf 36° rot YX $LiTaO_3$ sind sie die Grundlage für die in dieser Arbeit verwendeten Sensoren. Um eine möglichst geringe Dämpfung der Oberflächenwelle zu erzielen ist

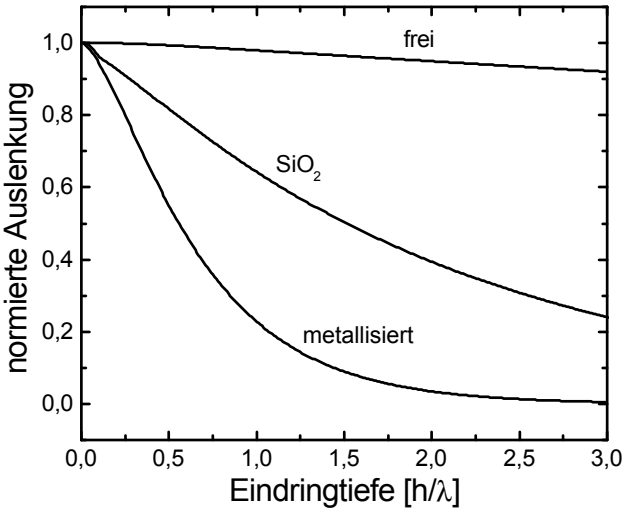

Abbildung 2.12: *Abnahme der x_2-Teilchenauslenkung im Substrat für eine Leckwelle. Im kurzgeschlossenen, metallisierten Fall wird die Welle wesentlich näher an der Oberfläche geführt, als bei der unmetallisierten, offenen Oberfläche. Das Substrat besteht aus 36° rot YX $LiTaO_3$ [53]*

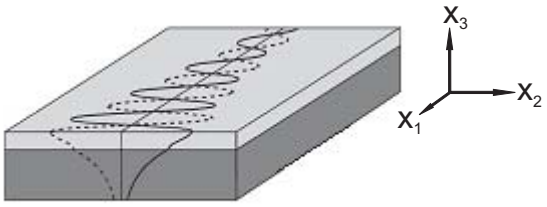

Abbildung 2.13: *Definition eines Love-Wellen führenden Schichtsystems.*

es von Vorteil, eine zusätzliche Schicht zur Führung der Oberflächenwelle auf den Sensor aufzubringen. Durch diese Schicht wird es ermöglicht die Ausbreitungsgeschwindigkeit so zu verlangsamen, daß die störende Kopplung der Oberflächenwelle mit der Volumenwelle vermieden werden kann. Die Bedingung aus Gleichung (2.47) ist nicht mehr erfüllt, da die Volumenwelle jetzt schneller als die Oberflächenwelle ist. Dies grenzt die Materialauswahl zur Erzeugung der wellenführenden Schicht ein, da die Schallgeschwindigkeit kleiner als die des Substrates sein muß.
Oberflächenwellen die in Schichtsystemen dieser Art geführt werden nennt man *Love Wellen*. Die Namensgebung ist dabei auf deren Entdecker A.E.H. Love, einem englischen Mathematiker zurückzuführen. Er beschrieb diesen Wellentyp bei horizontal polarisierten Erdbebenwellen [27]. Ihre Eigenschaften werden nun vorerst für den in Abbildung 2.13 illustrierten isotropen Fall betrachtet.

Love-Wellen im isotropen Festkörper

Auf einem Substrat mit der Dichte ρ und der Scherwellengeschwindigkeit v befindet sich die wellenführende Schicht mit der Dicke d mit den entsprechenden Materialeigenschaften ρ_S und v_S. Die Wellengleichungen für den Halbraum und der Schicht lassen sich mit Gleichung

(2.22) dann wie folgt darstellen [46]:

$$\frac{\partial^2 u_2}{\partial x_3^2} + \frac{\partial^2 u_2}{\partial x_2^2} = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} \qquad \frac{\partial^2 u_{2S}}{\partial x_3^2} + \frac{\partial^2 u_{2S}}{\partial x_2^2} = \frac{1}{{v_S}^2}\frac{\partial^2 u_{2S}}{\partial t^2} \quad . \tag{2.58}$$

Zur Beschreibung einer Love-Welle sind die beiden gekoppelten Gleichungen zu lösen. Als Randbedingunen werden Kräftefreiheit im Halbraum oberhalb der Schicht und Stetigkeit bezüglich der Verschiebungen und Spannungen an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat gefordert.

$$T_{x3} = 0 \qquad \text{bei} \quad x_3 = -d \tag{2.59}$$

$$u_2 = u_{2S} \quad \text{und} \quad \rho v \frac{\partial u_2}{\partial x_3} = \rho_S v_S \frac{\partial u_{2S}}{\partial x_3} \quad \text{bei} \quad x_3 = 0 \tag{2.60}$$

Unter Berücksichtigung dieser Randbedingungen können Lösungen für die Wellengleichungen gefunden werden deren Auslenkungskomponenten in x_2- Richtung wie folgt anzugeben sind:

$$u_2 = \alpha_3 \exp\left[-a_{(1)} k_L x_3 + \mathrm{i} k_L (v_L t - x_1)\right] \tag{2.61}$$

$$u_{2S} = \alpha_3 \left[\cos(a_{(2)} k_L x_3) - \frac{\rho v^2 a_{(1)}}{\rho_s v_S^2 a_{(2)}} \sin(a_{(2)} k_L x_3)\right] \exp[\mathrm{i}(\omega t - k_L x_1)] \tag{2.62}$$

mit $a_{(1)} = \sqrt{1 - v_L^2/v^2}$ und $a_{(2)} = \sqrt{v_L^2/{v^2}_S - 1}$.

Durch die beiden Gleichungen (2.61) und (2.62) wird eine horizontal polarisierte Welle beschrieben, die sich in x_1- Richtung ausbreitet. Hierbei ist v_L die Phasengeschwindigkeit und k_L die Wellenzahl der Love-Welle mit der Kreisfrequenz ω.

Die Phasengeschwindigkeit läßt sich aus folgendem impliziten Ausdruck ermitteln:

$$\tan\left[\frac{2\pi d}{\lambda_L}\sqrt{v_L^2/v_S^2 - 1}\right] = \frac{\rho v^2}{\rho_S v_S^2} \frac{\sqrt{1 - v_L^2/v^2}}{\sqrt{v_L^2/v_S^2 - 1}} \tag{2.63}$$

mit ρ als Dichte des jeweiligen Materials und der Wellenlänge λ_L der Love-Welle. Es existieren reelle Lösungen wenn die Bedingung $v_S < v_L < v$ erfüllt ist.
Aus Gleichung (2.63) ist zu erkennen, daß Love-Wellen im Gegensatz zu Rayleighwellen dispersiv sind. Für ihre Gruppengeschwindigkeit gilt nach [4]:

$$v_G = v_L + \frac{d}{\lambda}\frac{dv_L}{d(d/\lambda)}. \tag{2.64}$$

Bei normaler Dispersion d.h. $[dv_L/d\lambda] > 0$, ist v_G stets kleiner als v_L.

3. Erzeugung und Empfang von Oberflächenwellen

Im vorherigen Kapitel wurden die elastischen Eigenschaften, sowie die Ausbreitung von akustischen Wellen an der Oberfläche eines Festkörpers beschrieben. In diesem Kapitel soll nun näher auf die Erzeugung von Oberflächenwellen eingegangen werden. In der Literatur findet sich eine Vielzahl von Möglichkeiten, Oberflächenwellen zu erzeugen. Dazu zählen zum Beispiel optische Verfahren, bei denen das Substratmaterial mit einem Laser periodisch aufgeheizt wird. Durch die so hervorgerufenen lokalen thermischen Ausdehnungen können Oberflächenwellen generiert werden [22]. Auch mechanische Verfahren, wie die Umwandlung von Volumenwellen in Oberflächenwellen mit Hilfe eines Keilwandlers sind beschrieben worden [23]. Eine der gängigsten Methode ist es jedoch, Schallwandler auf ein piezoelektrisches Substrat aufzubringen, die bei Anregung mit Hochfrequenz eine Oberflächenwelle erzeugen. Es ist hierbei möglich, durch Ausnutzung des piezoelektrischen Effekts sowohl Oberflächenwellen auf einem Substrat zu generieren, als auch unter Ausnutzung des inversen piezoelektrischen Effekts diese wieder in elektrische Signale umzuwandeln. Diese Schallwandler werden als sogenannte Interdigitalwandler (IDT vom englischen *InterDigital Transducer*) bezeichnet. Deren Aufbau und Eigenschaften sollen nun Gegenstand dieses Kapitels sein [52].

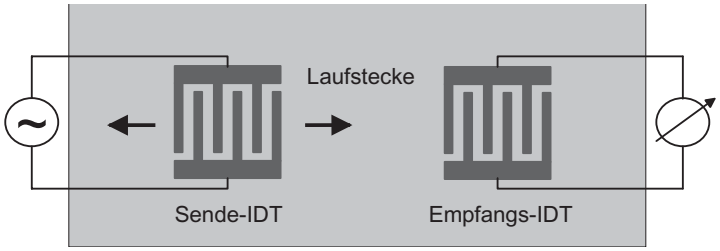

Abbildung 3.1: *Darstellung eines Oberflächenwellen-Bauteils mit Interdigitalwandler (IDT) zur Erzeugung und Empfang der akustischen Oberflächenwellen.*

Die Interdigitalwandler sind kammartige Strukturen, die in einem photolithographischen Verfahren (Siehe Kapitel 5.1) auf die piezoelektrischen Substrate aufgebracht werden. Legt man eine Wechselspannung an den Sende-IDT an, so befinden sich die ineinander greifenden Kammstrukturen abwechselnd auf unterschiedlichen Potentialen. Aufgrund des Piezoeffekts kommt es so zu einer räumlich und zeitlich periodischen Verzerrung. Unter Voraussetzung eines geeigneten Kristallschnittes des Substrates und richtiger Orientierung der IDTs auf dem Oberfläche des Festkörpers, können so Oberflächenwellen generiert werden. Der zweite IDT dient als Empfangs-IDT, er wandelt die mechanische Welle nach Passieren der Laufstrecke wieder in elektrische Signale um. Die Geometrie der Schallwandler legt dabei die physikalischen Eigenschaften, wie auch das Übertragungsverhalten des Bauteils fest. Im ersten Kapitel sollen deshalb anhand der mathematischen Beschreibung durch das Delta-Funktionsmodell die geometrischen Eigenschaften und die dadurch resultierenden physikalischen Kenngrößen genauer erörtert werden.

3.1 Das Delta-Funktionsmodell

Das Frequenzspektrum und das Abstrahlverhalten, bestimmt durch das IDT-Design kann auf einfache mathematische Weise durch das sogenannte Delta-Funktionsmodell beschrieben werden [45]. In Abbildung 3.2 sind die Definitionen der physikalischen Größen zur Herleitung des Delta-Funktionsmodells illustriert. Zur exakten Berechnung des Abstrahlverhaltens eines IDTs ist die genaue Kenntnis der Ladungsverteilung auf den IDT-Fingern, sowie des E-Feldes zwischen den einzelnen Kammwandlern erforderlich. Die genauen Größen dieser Parameter für die Berechnung des Abstrahlverhaltens sind allerdings nur auf numerischem Wege berechenbar.

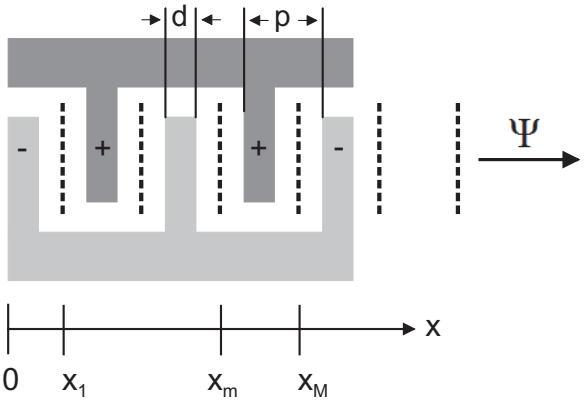

Abbildung 3.2: *Darstellung eines Interdigitalwandlers (IDT) zur Verdeutlichung der im Delta-Funktionsmodell verwendeten Größen. Der Parameter d bezeichnet die Fingerbreite und p den Fingerabstand der IDTs. Die im Delta-Funktionsmodell verwendeten Partialwellenquellen sind hier gestichelt gekennzeichnet. Eine Polarisierung der einzelnen Finger wird durch die Vorzeichen angedeutet.*

Um dennoch verwendbare Vorhersagen treffen zu können haben *Trancrell* und *Holland* [47] in ihrem Delta-Funktionsmodell die Annahme getroffen, das die Kopplung zwischen elektrischen Feld und mechanischer Verzerrung linear sei. Das Verzerrungsfeld zwischen den zwei auf unterschiedlichen Potential liegenden Fingern wird dabei mit der δ- Funktion beschrieben. Hauptannahme des Delta-Funktionsmodells ist es, daß der Zwischenraum jedes einzelnen IDT-Fingerpaares als Quelle einzelner Partialwellen betrachtet werden kann. Durch Superposition der in den einzelnen Quellen ausgestrahlten Teilwellen erhält man die gesamte durch den IDT generierte Welle. Eine Teilwelle ψ läßt sich wie folgt darstellen:

$$\psi(x,t) = EV_0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}(kx-\omega t)} \quad . \tag{3.1}$$

Der Proportionalitätsfaktor E wird als sogenannter Elementfaktor bezeichnet. Er stellt den proportionalen Zusammenhang zwischen der angelegten Spannung V_0 und der Amplitude der Welle her. Maßgeblich wird er von der Substratauswahl sowie von der Fingergeometrie und Fingeranordnung bestimmt. Die Frequenzabhängigkeit von E wird im Delta-Funktionsmodell vernachlässigt. Die gesamte abgestrahlte Welle ψ ergibt sich durch Superposition der einzelnen Partialwellen ψ_m zu:

$$\Psi(x,t) = EV_0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}(kx-\omega t)} \sum_{m=1}^{M} (-1)^m \, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx_m} = EV_0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}(kx-\omega t)} \sum_{m=1}^{M} e^{\mathrm{i}(\pi - kd)m} \quad . \tag{3.2}$$

Es wird hierbei über M, die Anzahl der Quellen summiert. Besitzt ein IDT N Finger, so ist die Anzahl der Quellen durch $M = N - 1$ gegeben. In Gleichung (3.2) ist k die

Wellenzahl und ω die Kreisfrequenz, wobei der Term $(-1)^m$ die alternierende Polarität des elektrischen Feldes zwischen den Fingerelektroden beschreibt. Die einzelnen Partialwellen die bei x_m erzeugt werden, breiten sich in x-Richtung aus. Gleichung (3.2) läßt sich in eine geometrische Reihe überführen, die leicht auszuwerten ist:

$$\Psi(x,t) = EV_0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}(kx-\omega t)}\ A(\omega) \quad \text{mit} \quad A(\omega) = \frac{\sin\big[M/2(\pi - kd)\big]}{\sin\big[1/2(\pi - kd)\big]}\ \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\pi-kd)\frac{M+1}{2}} \quad . \tag{3.3}$$

Interessant ist das Produkt aus $E \cdot A$, es beschreibt den Frequenzgang des IDTs, wobei der Betrag von $A(\omega)$ als sogenannter Feldfaktor bezeichnet wird. Er wird maximal, wenn der Nenner von Gleichung (3.3) verschwindet.

$$|A(\omega)| = \left|\frac{\sin\big[M/2(\pi - kd)\big]}{\sin\big[1/2(\pi - kd)\big]}\right|. \tag{3.4}$$

Für eine maximale Amplitude der abgestrahlten Welle ergibt sich dann folgende Bedingung:

$$kp = (2n+1)\pi \quad \Rightarrow \quad \frac{2\pi f}{v}p = (2n+1)\pi \quad \Rightarrow \quad f = (2n+1)\frac{v}{2p} = (2n+1)f_0 \tag{3.5}$$

Hierbei darf n ganzzahlige nichtnegative Werte annehmen. Die erste Mode tritt bei der Grundfrequenz f_0 auf, bei der die zugehörige Wellenlänge λ gerade der elektrischen Periode $2d$ des IDTs entspricht. Höhere Harmonische findet man nach Gleichung (3.5) bei ungeradzahligen Vielfachen der Grundfrequenz f_0. Die Bandbreite Δf des IDTs wird als Abstand der beiden dem Maximum benachbarten Nullstellen des Feldfaktors definiert:

$$\Delta f_{\mathrm{B}} = 4\frac{f_0}{M} = 4\frac{f_0}{N-1} \quad . \tag{3.6}$$

Hieraus ist ersichtlich, daß bei steigender Anzahl N der Finger die Durchlaßkurve schmalbandiger wird. In Abbildung 3.3 ist der Feldfaktor eines IDTs in Abhängigkeit von der Frequenz dargestellt.
Bisher wurde nur ein IDT betrachtet, der als Sender fungiert. Wird ein zweiter IDT als Empfänger verwendet, ergibt sich qualitativ das gleiche Spektrum, sofern der geometrische Aufbau mit dem des Sende-IDT übereinstimmt. Dies läßt sich leicht verstehen, wenn man die IDTs als kurzgeschlossen betrachtet und aufgrund der mechanischen Verzerrung des piezoelektrischen Substrates ein E-Feld zwischen den IDTs erzeugt wird, was zu einem Stromfluß führt. Alle diese einzelnen Stromquellen werden, wie die Partialwellen beim Sender-IDT, unter Berücksichtigung ihrer Phase superponiert. Dies führt letztlich auf den gleichen Feldfaktor und somit auf die gleiche Durchlaßkurve wie beim Sender-IDT. Die für das Gesamtbauteil resultierende Übertragungsfunktion $F_{\mathrm{g}}(\omega)$ erhält man somit zu:

$$F_{\mathrm{g}}(\omega) = |A(\omega)|\ |A'(\omega)| = |A(\omega)|^2. \tag{3.7}$$

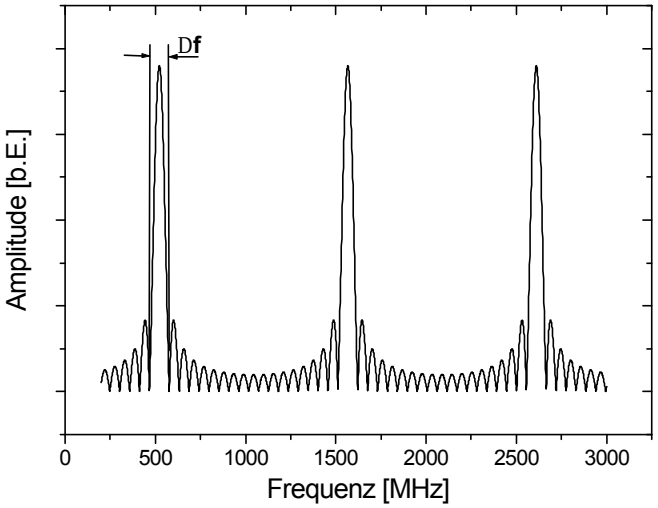

Abbildung 3.3: *Darstellung des Feldfaktors mit dem Betrag von $A(\omega)$ und der auf f_0 normierten Grundfrequenz. Der Rechnung liegt eine IDT-Struktur mit 10 Fingerpaaren zugrunde, wobei mit Δf die Bandbreite des IDTs gekennzeichnet ist.*

3.2 Die elektrische Impedanz der Interdigitalwandler

Im vorherigen Kapitel wurde die theoretische Beschreibung einer IDT-Durchlaßkurve besprochen. Durch geeignete Wahl der IDT-Geometrie können Durchlaßkurven erzielt werden, die eine Bandcharakteristik aufweisen, deshalb sind diese besonders für Filterbauelemente geeignet. So werden nur Frequenzen zur Datenübertragung verwendet, die im Bereich geringer Dämpfung der Durchlaßkurve liegen. Alle anderen Frequenzen werden so stark gedämpft, daß dadurch die gewünschte frequenzselektierende Wirkung erzielt wird. Wie bei diesem Einsatz in der Hochfrequenztechnik, so ist es auch in der Sensorik entscheidend, die bei der Grundfrequenz eingespeiste elektrische Leistung möglichst verlustfrei in eine akustische Welle umzuwandeln. Dazu ist es notwendig, daß die Bauteilimpedanz gerade der konjugiert komplexen Impedanz der Signalquelle entspricht. In der HF-Technologie wurde die Standardimpedanz Z_0 auf 50 Ω festgelegt. So ist es notwendig, daß auch die Impedanz des Oberflächenwellen-Bauteils gerade diesem Werte entspricht. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so kommt es zu unerwünschten Reflexionen des HF-Signals. Somit steht dieser reflektierte Anteil für die Oberflächenwellen-Generierung nicht mehr zur Verfügung, da er zur Signalquelle zurück reflektiert wird. Um einen höchstmöglichen Wirkungsgrad zu erzielen, müssen die Bauteilparameter, unter Einbezug der Zuleitungen, so gewählt werden, daß ein Impedanzsprung vermieden wird.

Bei der theoretischen Beschreibung der Bauteilimpedanz ist es notwendig, den exakten elektrischen Feldverlauf im Substrat zu kennen. Bedingt durch die Komplexität der sich daraus ergebenden Gleichungsysteme können Lösungen nur durch numerische Berechnungen oder näherungsweise ermittelt werden. Unter einer vereinfachten Annahme der Feldverläufe wurde von Smith et al. [44] eine Methode beschrieben, die es ermöglicht die Impedanz eines IDT-Bauteils näherungsweise zu bestimmen. In Abbildung 3.4 wird gezeigt, daß der reale Feldverlauf durch zwei benachbarte Finger mit zwei homogenen Feldverläufen angenähert werden kann. Bei der sogenannten Querfeldnäherung (cross-field-model) verläuft

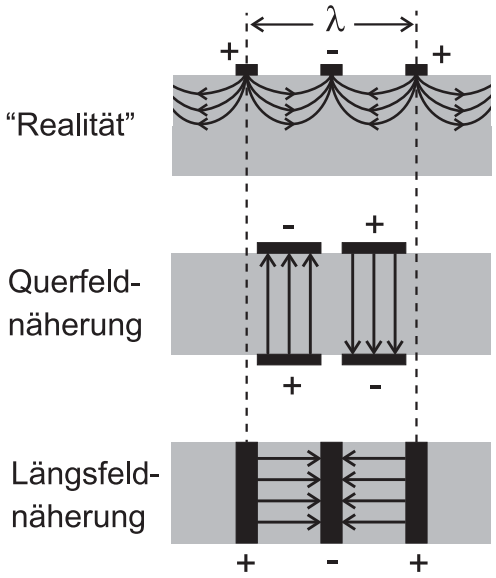

Abbildung 3.4: *Illustration der zur Berechnung der IDT-Impedanz verwendeten vereinfachten Feldverläufe. Dargestellt ist nach [44] der Querschnitt durch das Substratmaterial mit homogenen Feldverlauf bei der Querfeld- und der Längsfeldnäherung.*

das elektrische Feld senkrecht, bei der Längsfeldnäherung (in-line-field-model) parallel zur Substratoberfläche. Welches der beiden Näherungen zur mathematischen Beschreibung eingesetzt wird, hängt von der Substratauswahl und hierbei insbesondere von dem piezoelektrischen Tensor ab. Für das in dieser Arbeit verwendete Substratmaterial $LiTaO_3$ ist die Querfeldnäherung am besten geeignet.

Aus diesen angenäherten Feldverläufen können einzelne elektrische Ersatzschaltbilder abgeleitet werden. In der Querfeldnäherung ist es wie in Abbildung 3.5 dargestellt eine Parallelschaltung aus IDT-Kapazität C_{IDT} und der akustischen Admittanz $Z_{akQ} = R_{akQ} + iI_{akQ}$ mit R_{akQ} und I_{akQ} für Real- bzw. Imaginäranteil des komplexen Widerstandes. In der Längsfeldnäherung läßt sich das Ersatzschaltbild durch eine Reihenschaltung der IDT-Kapazität mit der Impedanz Z_{akL} beschreiben.

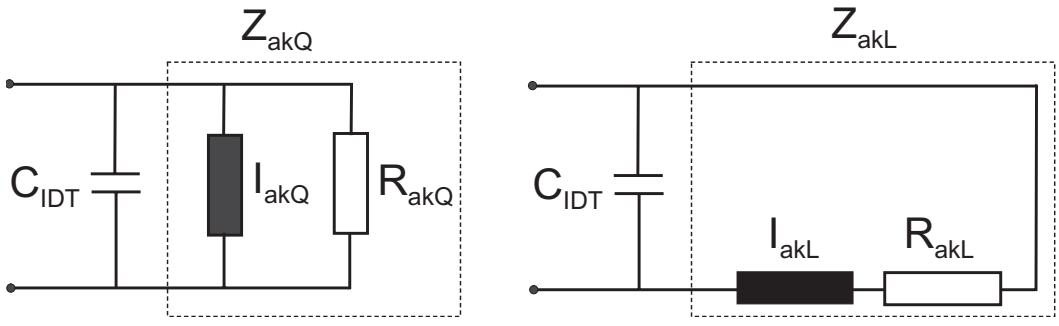

Abbildung 3.5: *Darstellung der Ersatzschaltbilder (links) für die Querfeld- und Längsfeldnäherung (rechts).*

Für die Berechnung der Querfeldnäherung erhält man nach [44] folgende elektrischen Kenngrößen:

$$R_{\mathrm{akQ}}(f) = 2G_0\left[\tan\frac{\theta}{4}\sin\frac{N\theta}{2}\right]^2 \tag{3.8}$$

$$I_{\mathrm{akQ}}(f) = G_0\tan\frac{\theta}{4}\left[4N + \tan\frac{\theta}{4}\sin N\theta\right] \tag{3.9}$$

$$G_0 = f_0 C_1 K^2$$

$$\theta = 2\pi\frac{f}{f_0} \quad .$$

In Gleichung (3.8) und (3.9) steht K^2 für die elektromechanische Kopplungskonstante und N für die Anzahl der Fingerpaare. $C_1 = d\,C_0$ ist die Kapazität eines einzelnen Fingerpaares und f_0 die Mittenfrequenz des IDTs. Unter Einbezug der Größen R_{akQ} und I_{akQ} kann die Gesamtimpedanz eines IDTs mit $Z_C = 1/\mathrm{i}\omega C_{\mathrm{T}}$ berechnet werden zu:

$$Z_{\mathrm{IDT}}(f) = \frac{1}{R_{\mathrm{akQ}}(f) + \mathrm{i}\left[I_{\mathrm{akQ}}(f) + 2\pi f C_{\mathrm{T}}\right]} \quad . \tag{3.10}$$

Dabei ist $C_{\mathrm{T}} = NdC_0$ die statische Gesamtkapazität des IDTs.
In Abbildung 3.6 ist der berechnete Verlauf des Real- und Imaginärteils der IDT-Impedanz dargestellt. Als Substratmaterial wurde $LiTaO_3$ mit der Kopplungskonstante $K^2 = 0.047$ zugrundegelegt. Die hier verwendeten Schallwandler besitzen eine Mittenfrequenz $f_0 = 522$ MHz mit einem Fingerüberlapp von $d = 300$ μm und einer Kapazität eines Fingerpaares pro Längeneinheit auf $LiTaO_3$ von $C_0 = 3.8$ pF/cm.

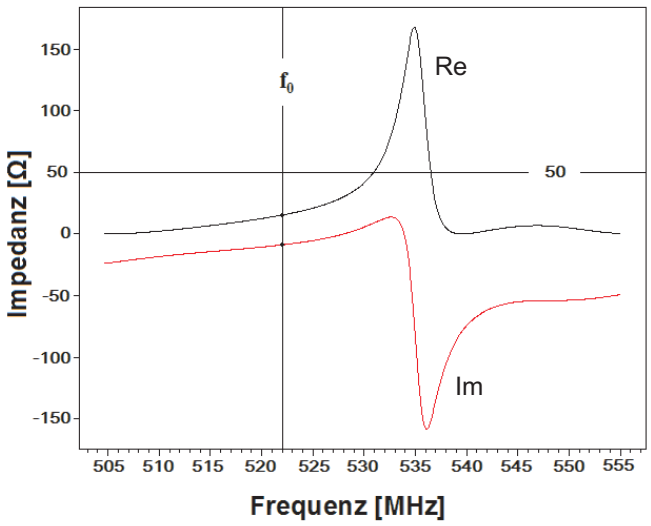

Abbildung 3.6: *Simulierter Impedanzverlauf eines Interdigitalwandlers mit 30 Fingerpaaren und einer Mittenfrequenz von $f_0 = 522$ MHz. Der Fingerüberlapp d der IDT-Strukturen beträgt hierbei 300 μm.*

Aus obiger Abbildung ist ersichtlich, daß eine optimale Anpassung bei den gegebenen Parametern nicht gewährleistet ist. Für eine ideale Anpassung müßte der Realteil der Impedanz 50 Ω und der Imaginärteil 0 Ω betragen. Tatsächlich erhält man bei der Mittenfrequenz f_0

für den Realteil einen Wert von 8 Ω und für den Imaginärteil -22 Ω. Die geometrischen Parameter müssen also so modifiziert werden, daß diese Differenz minimiert wird. Allerdings können nur Parameter herangezogen werden, die nicht ohnehin durch andere Vorgaben bestimmt sind. So ist die Substratauswahl für die hier beschriebene Sensorikanwendung festgelegt. Eine Impedanzanpassung mit den Materialparameter wie K^2 und C_0 ist daher nicht mehr möglich. Auch die Anzahl der Fingerpaare kann nicht beliebig variiert werden, da hier ein direkter Zusammenhang mit der Frequenz-Bandbreite der Schallwandler besteht. Als einzig freier Parameter ist die Variation des Fingerüberlapps d möglich. Mit diesem Parameter alleine ist es jedoch nicht möglich eine optimale Anpassung zu erzielen. Es ist deshalb eine externe Schaltung notwendig, mit deren Hilfe eine Impedanzanpassung des Sensorbauteils erfolgt. Im folgenden Kapitel wird auf diese Schaltung unter Einbezug der induktiven Ankopplung des Sensorbauteils eingegangen.

3.3 Die induktive Ankopplung der Sensoren

In diesem Kapitel soll die Methode der Induktiven Ankopplung für die Verbindung von OFW-Sensoren mit der externen elektrischen Meßschaltung besprochen werden. Die im vorherigen Kapitel berechnete Impedanz eines IDTs gilt nur für eine direkte Verbindung der Schallwandler mit der Meßelektronik und kann durch Anschlußleitungen (z.B. Bonddrähte) verändert werden. Bei der in dieser Arbeit beschriebenen Flüssigkeitssensorik ist diese Methode der Kontaktierung jedoch weniger gut geeignet. So ist Aufgrund des geringen Durchmessers des Bonddrahtes eine Verbindung mit dem OFW-Bauteil mechanisch sehr empfindlich. Um das Abreißen der Bonddrähte zu verhindern, müssen diese mit zusätzlichen Maßnahmen geschützt werden. In der Sensorproduktion stellt dies einen Mehraufwand und somit einen zusätzlichen Kostenfaktor dar. Auch die notwendige Fixierung der OFW-Bauteile auf einem Sockel, wie es in Abbildung 3.7 dargestellt ist, ist problematisch, da bei Änderung der Temperatur die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Materialien beachtet werden müssen.

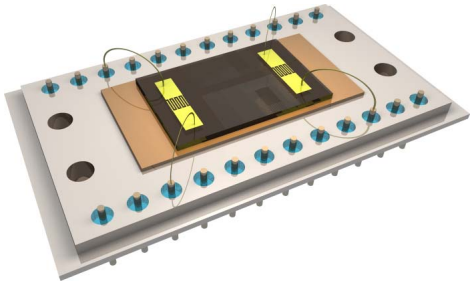

Abbildung 3.7: *Darstellung eines Oberflächenwellen-Bauteils mit elektrischer Kontaktierung über Bonddrähte.*

Eine wesentliche Vereinfachung des experimentellen Aufbaus ergibt sich aus der induktiven Ankopplung des Sensorbauteils mit der Meßelektronik. Für die angestrebte einfache Handhabung des Sensorsystems ist eine mechanische Trennung von Sensor und Meßelektronik von entscheidendem Vorteil, da hier ein leichter Austausch der Sensoren, ohne weiteren Aufwand möglich ist. Die räumliche Trennung von Zuleitung und Sensorbauteil erlaubt es, neue Möglichkeiten bei der Konstruktion der Flüssigkeitsmeßzelle zu verwirk-

lichen. Auch die einzelnen Prozeßschritte der Bauteilherstellung, wie sie in Kapitel (5.3) beschrieben werden, sind durch das Wegfallen der Bonddrähte stark vereinfacht. So ist es beim Schichtaufbau des Sensors nicht mehr notwendig, die direkte Kontaktierung der Schallwandler durch zusätzliche lithografische Masken zu berücksichtigen.

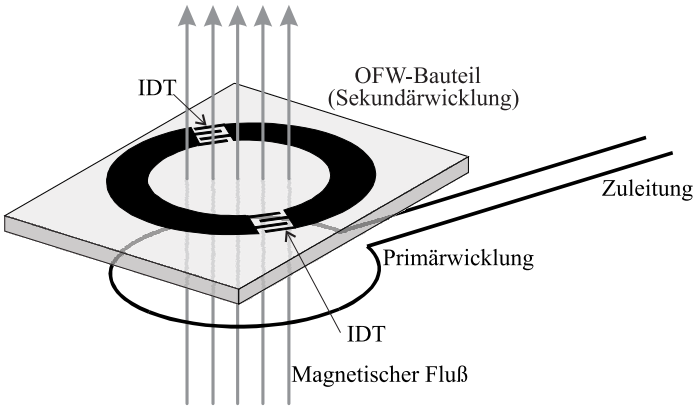

Abbildung 3.8: *Schematische Darstellung eines Induktiv gekoppelten OFW-Bauteils.*

Das Funktionsprinzip der Induktiven Ankopplung gleicht dem eines Transformators. In der Primärwicklung wird durch Anlegen einer hochfrequenten Wechselspannung ein zeitlich periodisches Magnetfeld erzeugt. Dieses induziert dann in der Sekundärwindung wiederum eine Wechselspannung. Der Spannungsabfall erfolgt zum größten Teil an den IDT-Fingerstrukturen, so daß unter Ausnutzung des piezoelektrischen Effektes eine Oberflächenwelle generiert werden kann. Diese erzeugt dann nach Passieren der Laufstrecke ihrerseits durch den inversen piezoelektrischen Effekt eine Wechselspannung. Dies führt zu einem Stromfluß in den beiden die IDTs verbindenden Halbringen. Es resultiert erneut ein periodisch wechselndes Magnetfeld, das wiederum in der Primärwindung eine Wechselspannung induziert. Über die Zuleitungen kann diese Wechselspannung als Meßsignal ausgewertet werden.

3.3.1 Die Impedanz eines induktiv gekoppelten OFW-Sensors

Im Kapitel (3.2) wurde bereits die Impedanz eines nackten IDT-Bauteils betrachtet. Da hier in dieser Arbeit die soeben beschriebenen induktive Ankopplungsweise der OFW-Sensoren zum Einsatz kommt, muß dies bei der Impedanzanpassung berücksichtigt werden. In Abbildung 3.9 ist das Ersatzschaltbild, für das in Abbildung 3.8 illustrierte induktiv gekoppelte OFW-Bauteil dargestellt. Die Sekundärseite beinhaltet die beiden IDT-Impedanzen Z_{IDT}, die über die Spuleninduktivität L_{S} miteinander verbunden sind. Der ohmische Widerstand wird auf primärer Seite mit R_{P} und auf sekundärer Seite mit R_{S} berücksichtigt. Die Kopplung der Induktivität L_{P} der Primärseite mit der Sekundärinduktivität L_{S} wird durch die Gegenimpedanz L_{PS} beschrieben.

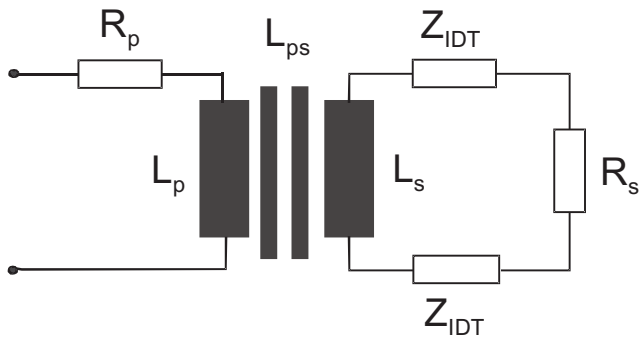

Abbildung 3.9: *Ersatzschaltbild eines induktiv gekoppelten OFW-Bauteils für den in Abbildung 3.8 dargestellten Sensor. Die Schaltung setzt sich auf der Sekundärseite aus den beiden IDT-Impedanzen Z_{IDT} und dem ohmischen Wiederstand R_{S}, sowie aus der Induktivität L_{S} zusammen. Die Primärseite wird durch den Widerstand R_{P} und sowie der Primärinduktivität L_{P} beschrieben. L_{PS} steht dabei für die Gegeninduktivität.*

Aus diesem Ersatzschaltbild läßt sich die Gesamtimpedanz eines induktiv gekoppelten OFW-Bauteils wie folgt angeben:

$$Z_{\mathrm{OFW}} = R_{\mathrm{P}} + i\omega L_{\mathrm{P}} + \frac{\omega^2 L_{\mathrm{PS}}^2}{\mathrm{i}\omega L_{\mathrm{S}} + R_{\mathrm{S}} + 2Z_{\mathrm{IDT}}} \quad . \tag{3.11}$$

Eine ausführliche Betrachtung eines induktiv gekoppelten OFW-Bauteils findet sich in [5].

3.3.2 Die Impedanzanpassung eines induktiv gekoppelten OFW-Sensors

Wie schon im vorherigen Kapitel beschrieben, ist eine optimale Anpassung der Impedanz eines OFW-Sensors alleine über die Bauteilparameter schlecht möglich. Es ist deshalb notwendig, eine zusätzliche Schaltung in den Aufbau zu integrieren die eine Anpassung auf die geforderte Standardimpedanz von 50 Ω gewährleistet. In der Praxis werden die dazu notwendigen Größen der einzelnen Parameter meßtechnisch ermittelt. Dazu wird ein OFW-Bauteil an einen Netzwerkanalysator HP8752C von Hewlett Packard angeschlossen und die gesamte Impedanz unter Einbezug der Zuleitungen im Smith-Diagramm frequenzabhängig dargestellt. Die Bauelemente der Anpaßschaltung müssen nun so gewählt werden, daß eine optimale Anpassung der Impedanz bei der Grundfrequenz f_0 erfolgen kann. Um zusätzliche Verluste durch die Anpaßschaltung zu minimieren, sollte man sich hierbei bei der Bauteilauswahl auf Spulen und Kondensatoren beschränken. Je nach Schaltungsart der Anpaßbauelemente kann die Impedanz durch die in Abbildung 3.10 dargestellten Transformations-Wege beeinflußt werden. Um die Verluste möglichst gering zu halten, ist dabei auf eine kurze Streckenführung zu achten. Bei der Messung mit dem Netzwerkanalysator wird allerdings im Smith-Diagramm nicht die Impedanz am Ort des Analysators direkt dargestellt, sondern der gemessene Reflexionsfaktor r bezogen auf 50 Ω der Ausgangsimpedanz des Analysators. Er ist gegeben durch:

$$r = \frac{z-1}{z+1} \quad . \tag{3.12}$$

Dabei steht z für die auf Z_0 nomierte Impedanz hier $z = Z_0/50\Omega$.

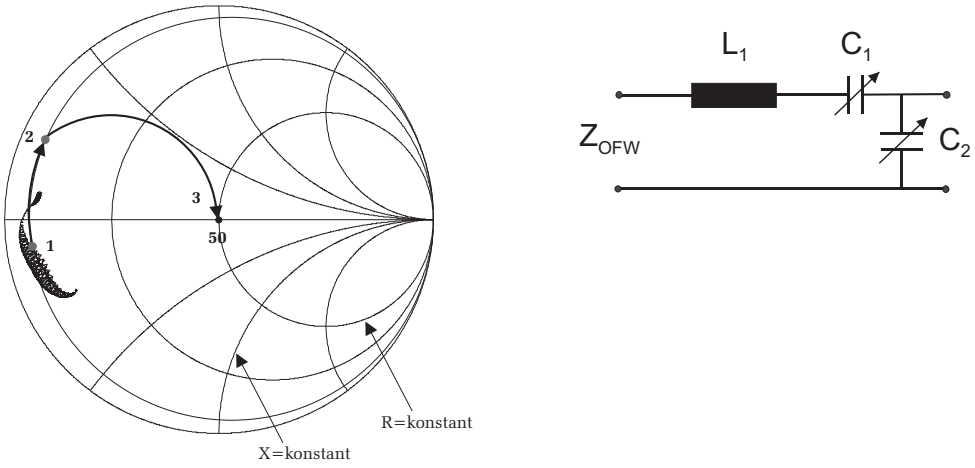

Abbildung 3.10: *Linkes Teilbild: Darstellung des gemessenen Reflexionskoeffizienten im Smith-Diagramm eines induktiv gekoppelten OFW-Bauteils und der Verläufe der Impedanzanpassung (1-3) durch die im rechten Teilbild dargestellte Schaltung. Mit einer Änderung der Bauteilparameter ist so eine Impedanzanpassung des OFW-Bauteils auf die Standardimpedanz von* $Z = 50\ \Omega$ *möglich.*

Die Werte des Reflexionsfaktors befinden sich also innerhalb eines Einheitskreises um den Ursprung in der komplexen Ebene. Dieser Kreis stellt die äußere Begrenzung des Diagrammes dar. Bei optimaler Anpassung, also bei $Z = 50\ \Omega$ verschwindet der Reflexionskoeffizient. In Abbildung 3.10 ist eine Messung eines induktiv gekoppelten OFW-Bauteils ohne Anpaßschaltung dargestellt. Es ist deutlich die Diskrepanz zur optimalen Anpassung, also zum Abstand des Mittelpunktes des Smith-Diagramms zu erkennen. Unter Einbezug der dargestellten Schaltung läßt sich das OFW-Bauteil optimal bei der Grundfrequenz f_0 anpassen.

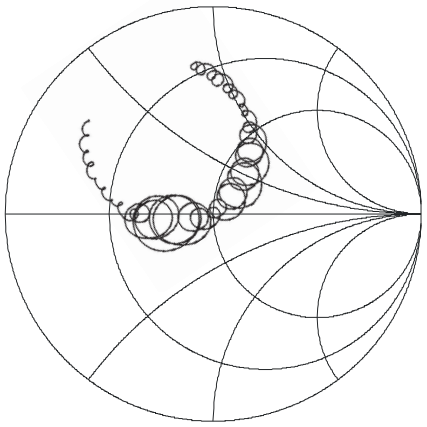

Abbildung 3.11: *Reflexionskoeffizienten eines induktiv gekoppelten OFW-Bauteils das bei der Grundfrequenz* f_0 *mit einer externen Schaltung, auf die Standardimpedanz von* $Z = 50\ \Omega$ *angepaßt wurde.*

Die gesamte Impedanz Z_{g} des induktiv gekoppelten Bauteils unter Einbezug der Anpaßschaltung läßt sich dann wie folgt angeben mit:

$$Z_{\mathrm{g}} = \frac{1}{i\omega C_1} + \frac{1}{i\omega C_2 + \frac{1}{i\omega L_1 + Z_{\mathrm{OFW}}}} \quad . \tag{3.13}$$

3.4 Störeffekte bei realen Oberflächenwellen-Bauteilen

Die vorangegangenen Betrachtungen, welche zum Deltafunktionsmodell und der Impedanz eines induktiv gekoppelten OFW-Bauteils geführt haben, basieren auf idealisierten, stark vereinfachten Annahmen. Diese weisen mit unter starke Diskrepanz zu den realen OFW-Bauteilen auf. Nichts desto weniger dienen die theoretischen Erörterungen als wichtige Anhaltspunkte für die Entwicklung eines neuen Bauteildesigns. In der Praxis sind jedoch Störungen wie elektrisches Übersprechen oder Reflexionen der akustischen Wellen im Sensordesign und Meßaufbau zusätzlich zu berücksichtigen.

3.4.1 Elektrisches Übersprechen

Bei der Entwicklung des Messaufbaues müssen die meist linear mit der Frequenz steigenden kapazitiven Effekte beachtet werden. Im Idealfall sollten Sende- und Empfangs-IDT elektrisch voneinander getrennt sein. Im Realfall sind sie jedoch kapazitiv miteinander gekoppelt. So wird ein angelegtes Eingangssignal am Sende-IDT unmittelbar in den Empfangs-IDT eingekoppelt. Dieser störende Einfluß verstärkt sich mit steigender Frequenz und muß deshalb zur Minimierung durch geeignete Maßnahmen im Sensoraufbau besonders berücksichtigt werden. Eine geeignete Abschirmmaßnahme stellt eine geerdete Metallisierung zwischen den IDT-Strukturen dar, sie ermöglicht es den Effekt des elektrische Übersprechens stark zu reduzieren.

3.4.2 Akustische Reflexionen

Reflexionen von Oberflächenwellen können an Unstetigkeitsstellen, sowie an topographischen Änderungen der Substratoberfläche auftreten. Der reflektierte Anteil der Oberflächenwelle steht somit der Sensoranwendung nicht mehr zur Verfügung.
Störungen durch reflektierte OFW-Anteile können auch durch die IDT-Strukturen selbst entstehen. Die periodisch angeordneten Metallfinger der IDTs stellen sowohl mechanische als auch elektrische Unstetigkeitsstellen dar. Eine metallisierte und eine freie piezoelektrische Oberfläche weisen unterschiedliche Schallgeschwindigkeiten auf. So erfährt die Oberflächenwelle an den IDT-Strukturen einen Sprung der akustischen Impedanz $Z_{\mathrm{ak}} = \rho \cdot v$ mit der Massendichte ρ und der Schallgeschwindigkeit v. Die am Sende-IDT erzeugte Oberflächenwelle wird am Empfangs-IDT, nach Passieren der Laufstrecke, nur teilweise wieder in elektrische Signale umgewandelt. Ein Teil wird an den IDT-Strukturen des Empfängers zurück zum Sende-IDT reflektiert. So tritt bei diesen Bauteilen ein deutliches Signal des reflektierten Anteils nach der doppelten Laufzeit auf. Ein solcher Mehrfachdurchlauf wird

als *double transit signal* bezeichnet. In Abbildung 3.12 ist das Zeitspektrum eines induktiv gekoppelten Bauteils dargestellt. Nach dem ersten Maximum bei 800 ns, das der Zeit entspricht, die die Welle zum einmaligem Durchqueren der Laufstrecke benötigt, sind deutlich die Maxima der Merhfachdurchläufe der reflektierten Anteile zu erkennen.

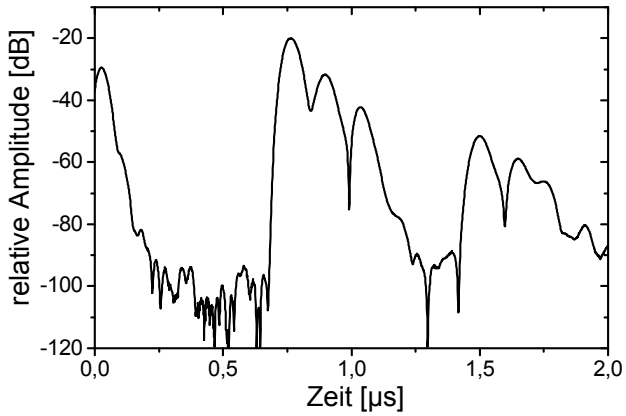

Abbildung 3.12: *Zeitspektrum eines induktiv gekoppeltes Bauteiles mit* double transit signal. *Die Oberflächenwelle wird nach erstmaligem Passieren der Laufstrecke am Empfangs-IDT zurück zum Sende-IDT reflektiert. Deutlich ist hier das Maximum der reflektierten Oberflächenwelle nach doppelter Laufzeit zu erkennen.*

Auch die geometrischen Bauteilkonturen können zu unerwünschten Reflexionen beitragen. Eine Eigenschaft der IDT-Schallwandler ist es, daß sie die Oberflächenwelle bidirektional abstrahlen. Das bedeutet, daß zum einen ein Wellenanteil in Richtung Laufstrecke, zum anderen aber auch in entgegengesetzter Richtung zur Bauteilkante hin abgestrahlt wird. Die akustische Welle wird dann an der Bauteilkante reflektiert. Somit entstehen Kantenechos, die sich negativ auf die Meßergebnisse auswirken können. Dieser störende Einfluß kann jedoch durch eine einfache Maßnahme gemindert werden. Die jeweiligen Kanten des Bauteiles werden nicht parallel ausgerichtet sondern leicht schräg.
Die Reflexion der Oberflächenwelle an der Bauteilkante kann so zwar nicht verhindert werden, aufgrund der Schrägstellung der Bauteilkanten ist der Wellenvektor der reflektierten Oberflächenwelle nicht mehr orthogonal zu den IDT-Fingerstrukturen. Ist eine Schrägstellung aus produktionstechnischen Methoden nicht möglich, so besteht die Möglichkeit die Kanten des Bauteils mit einem akustisch stark dämpfenden Material zu ummanteln, um so Kantenechos zu vermeiden.

Für die hier vorgestellten Sensoren wird das piezoelektrische Substrat $LiTaO_3$ verwendet. Mit $LiTaO_3$ lassen sich scherpolarisierte Oberflächenwellen, sogenannte Leckwellen erzeugen. Vergleiche hierzu Kapitel (2.3.2). Da diese jedoch immer zusammen mit Volumenwellen auftreten, könnten diese das eigentliche Meßsignal der Oberflächenwellen störend beeinflussen.
Es bestehen jedoch mehrere Möglichkeiten, um den Einfluß der Volumenwellen zu minimieren. Zum einen kann dies durch geeignete Wahl der wellenführenden Schicht und zum anderen durch konstruktive Maßnahmen erfolgen. So besteht die Möglichkeit, die Rückseite des Substrates aufzurauhen oder den Sensor mit einem akustisch stark dämpfenden Material zu beschichten. Beide Methoden bewirken, daß die Volumenwelle stark gedämpft wird und somit den eigentlichen Meßablauf nicht mehr störend beeinflussen kann.

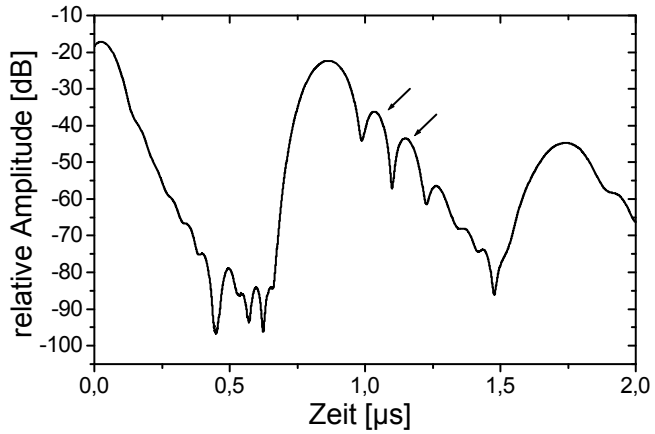

Abbildung 3.13: *Zeitspektrum eines induktiv gekoppelten Bauteils mit dem Hauptmaxima der Oberflächenwelle bei 850 ns und der mit den Pfeilen gekennzeichneten störenden Volumenwellen.*

Eine weitere Methode um Volumenwellen zu unterdrücken ist der Einsatz besonderer Schallwandlerstrukturen, sogenannter Multistripkoppler. [39]. Er besteht aus einem Feld nicht verbundener Elektrodenstreifen, die in Abbildung 3.14 dargestellt sind. Die vom Sende-IDT erzeugte Oberflächenwelle wird durch die Elektrodenstreifen lateral versetzt und wieder in den Empfangs-IDT eingekoppelt. Man kann zeigen [10], daß hierbei die Energie in Abhängigkeit der Elektrodenzahl periodisch von einer Bahn zur anderen übertragen wird. Aufgrund der durch den Multistripkoppler verursachten Erhöhung der Einfügungsdämpfung der Sensoren wird er in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

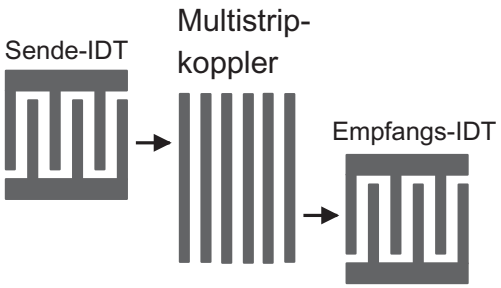

Abbildung 3.14: *Illustration des Sensordesign zur Unterdrückung von Volumenwellen mit Hilfe eines Multistripkopplers [29].*

Antireflexstrukturen

Betrachtet man das Zeitspektrum, wie es im Abbildung 3.15 dargestellt ist, etwas genauer, so fällt auf, daß die Form der Zeitsignale keine Symmetrie aufweist. Der Kurvenverlauf steigt zunächst steil an, fällt dann aber relativ langsam wieder ab. Ein Grund für diese asymmetrische Verbreiterung sind Reflexionen an den Metallstrukturen innerhalb der IDT-Finger selbst. Da diese sich jedoch, wie elektrisches Übersprechen, negativ auf das Phasen- und Frequenzspektrum auswirken können, ist es notwendig spezielle Antireflexstrukturen einzusetzen, die diesen störenden Einfluß reduzieren.
Bei diesen sogenannten *Split-Finger-Schallwandler* handelt es sich um einen Tranducertyp bei dem die Fingerstrukturen einer Polarität zusätzlich noch einmal geteilt sind. Abbildung 3.16 zeigt eine Prinzipdarstellung der Split-Finger-Schallwandler im Vergleich zu den herkömmlichen Einfach-Finger-Strukturen.
Betrachtungen der herkömmlichen IDT-Strukturen als Reflexionsgitter zeigen, daß die

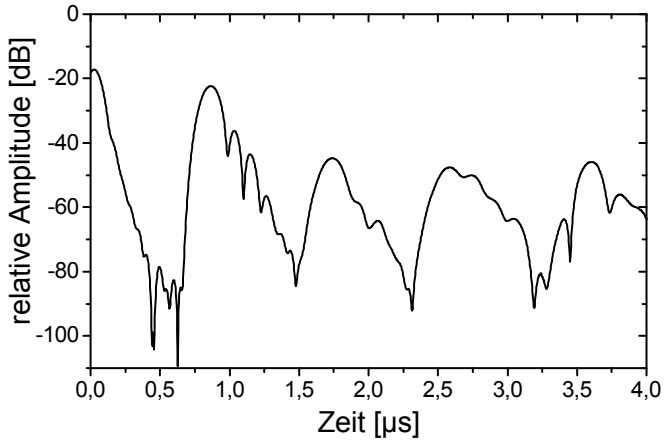

Abbildung 3.15: *Zeitspektrum eines Oberflächenwellenbauteils, man erkennt deutlich die relativ langsame Abnahme des Zeitsignals nach den Maxima.*

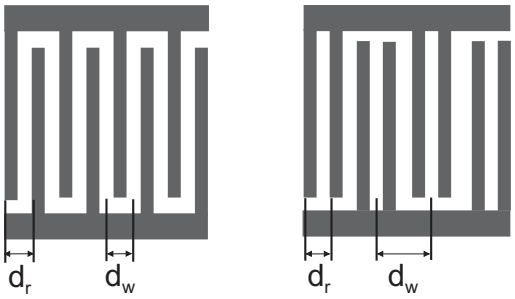

Abbildung 3.16: *Vergleich der Einfach-Finger-Strukturen mit Split-Finger-Schallwandlern.*

Periode der Reflexionszentren d_{R} genau mit der Periode der Partialwellenquellen d_{W} übereinstimmen. Daduch können sich bei der Meßfrequenz störende Inteferenzen durch konstruktive Überlagerung der Meßwelle mit dem reflektierten Anteil ausbilden. Bei Split-Finger-Strukturen ist die akustische Periode d_{W} um den Faktor zwei größer. Konstruktive Interferenzen können daher nur bei Frequenzen stattfinden, die nicht mit den akustischen Moden der Schallwandler übereinstimmen. Berechnungen ergeben, daß eine Beeinflussung bei der Meßfrequenz praktisch ausgeschlossen ist, da die Reflexionsmaxima genau zwischen den akustischen Moden der IDT-Schallwandler liegen.
Der Nachteil der Split-Finger-Strukturen besteht darin, daß die Frequenzen der abgestrahlten Moden bei bei gleichem Fingerabstand nur halb so groß sind wie die eines Einfachfinger-IDTs. Da die Empfindlichkeit der Sensoren mit zunehmender Frequenz steigt, ist man interessiert, möglichst hohe Frequenzen zu erhalten. Die notwendige Reduzierung der Fingerbreite und Fingerabstände der Schallwandler ist in der Praxis jedoch von der produktionsbedingten Herstellung der IDT-Schallwandler begrenzt, vergleiche hierzu Kapitel (5.3).

4. Sensorik mit Oberflächenwellen-Bauteilen

In Kapitel (2.2) wurde gezeigt, daß die Energie der akustischen Welle stark an der Oberfläche des Sensors lokalisiert ist. Tritt dort eine Veränderung ein, so wirkt sich dies unmittelbar auf die Eigenschaft der akustischen Welle aus. Diese können dann meßtechnisch erfaßt und ausgewertet werden. Somit ist es möglich, indirekt Rückschlüsse auf die Wechselwirkung der Sensoroberfläche mit dem Analyt zu schließen. Dies stellt das Grundprinzip der Sensorik mit akustischen Oberflächenwellen dar.
Wird die Laufstrecke des Sensors zusätzlich mit einer reaktiven Substanz beschichtet, so lassen sich bestimmte Inhaltstoffe in Flüssigkeiten selektiv nachweisen. Für die Sensorik mit OFW-Bauteilen ist es deshalb notwendig die maßgeblichen Einflußgrößen, die sich in einer Amplituden- und Schallgeschwindigkeitsänderung auswirken, genau zu kennen. Im folgenden Kapitel werden diese nun ausführlich betrachtet.

Allgemein läßt sich eine Oberflächenwelle $\boldsymbol{u}(x, y, z, t)$ die sich in x-Richtung ausbreitet darstellen durch

$$\boldsymbol{u}(x, y, z, t) = \boldsymbol{u}_0(y, z) \exp(\mathrm{i}\omega t - \gamma x) \quad . \tag{4.1}$$

Dabei ist γ der komplexe Ausbreitungsfaktor der Welle mit der Dämpfungskonstante α und der reellen Wellenzahl k, die durch folgende Gleichung miteinander verknüpft sind

$$\begin{aligned} \gamma &= \alpha + \mathrm{i}k \\ &= \alpha + \mathrm{i}\frac{\omega}{v} \quad . \end{aligned} \tag{4.2}$$

Tritt eine Sensorreaktion ein, so ändert sich der Ausbreitungsfaktor und es gilt bei konstanter Frequenz:

$$\Delta\gamma = \Delta\alpha - \mathrm{i}k_0\frac{\Delta v}{v_0} \quad , \tag{4.3}$$

bzw. in normierter Form dargestellt, mit k_0 und v_0 für die Wellenzahl und Ausbreitungsgeschwindigkeit der ungestörten Oberflächenwelle

$$\frac{\Delta\gamma}{k_0} = \frac{\Delta\alpha}{k_0} - \mathrm{i}\frac{\Delta v}{v_0} \quad . \tag{4.4}$$

Die wichtigsten Parameter der Schallwelle sind deren Amplitudendämpfung $\Delta\alpha/k_0$ und Ausbreitungsgeschwindigkeit $\Delta v/v_0$. Im Überblick sind in der folgenden Formel die einzelnen Größen die sich auf die Schallgeschwindigkeit auswirken dargestellt:

$$d\gamma = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\rho}\right)d\rho + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)dT + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\eta}\right)d\eta + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\sigma}\right)d\sigma + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\epsilon}\right)d\epsilon + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial c}\right)dc + ..., \quad (4.5)$$

Mit:

ρ: Flächendichte
T: Temperatur
η: Viskosität
σ: elektrische Leitfähigkeit
ϵ: Dielektriziätskonstante
c: elastische Konstanten

Im Hinblick auf die Anwendung des Sensors als Mikrowaage ist die Empfindlichkeit gegenüber Massenanlagerung an der OFW-Bauteilschicht als wichtigste Meßgröße vorgegeben. In der Praxis sind die Einflüsse auf die Schallwelle jedoch vielschichtiger, da eine Vielzahl von zusätzlichen Parametern wie Viskosität, Temperatur oder Druck die Messungen beeinflussen können. Neben dem Einfluß der Massenanlagerung werden diese daher in den folgenden Kapiteln näher behandelt. Im speziellen sind geeignete Maßnahmen zu treffen, um den störenden Einfluß an unerwünschten Parametern zu minimieren:

- Temperaturabhängigkeit
  Da das verwendete piezoelektrische Substratmaterial $LiTaO_3$ pyroelektrisch ist, reagiert es besonders stark auf Änderungen der Temperatur. Dieser störende Einfluß ist aber leicht durch eine im Aufbau integrierte Temperaturregelung zu minimieren (siehe Kapitel 5).

- Leitfähigkeitseinflüsse
  Bedingt durch den piezoelektrischen Effekt, auf dem die Erzeugung der Oberflächenwelle beruht, tritt mit der akustischen Oberflächenwelle immer eine elektrische Welle auf. Diese reagiert besonders empfindlich auf Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit an der Bauteiloberfläche. Diese Änderungen der elektrischen Welle wirken sich dann unmittelbar auf die Eigenschaften der akustischen Oberflächenwelle aus. Dieser Effekt kann auch meßtechnisch genutzt werden [4]. Um bei der Flüssigkeitssensorik diesen störenden Effekt zu unterdrücken ist eine Abschirmung der sensitiven Schicht mit einer zusätzlichen elektrisch leitenden Schicht notwendig. Direkt auf dem Substrat aufgebracht unterdrückt diese den piezoelektrischen Effekt an der Bauteiloberfläche, was neben der elektrischen Abschirmung bei Flüssigkeitsbelegung den zusätzlichen Effekt besitzt, daß die akustische Welle stärker an der Festkörperoberfläche

lokalisiert ist. Damit reagiert sie empfindlicher auf dort auftretende Änderung [41]. Eine effektive Abschirmung der elektrischen Einflüsse wird in dieser Arbeit durch eine 20 nm dicke Goldschicht erziehlt(siehe Kapitel 5).

- Viskosität
  Da der in dieser Arbeit entwickelte Sensor sein Einsatzgebiet in der medizinischen Diagnostik findet, ist es notwendig bei Flüssigkeitsbelegung Viskositätsänderungen zu vermeiden, da diese das Meßsignal verfälschen würden. Zum Schutz der immobilisierten Antikörper (vergleiche Kapitel 6 und 7) wird der Sensor in Flüssigkeit gelagert. Deshalb ist es möglich, daß das Probenanalyt und die Lagerungsflüssigkeit die gleiche Viskosität aufweisen können. So wird bei Zugabe der Meßflüssigkeit eine Verfälschung aufgrund der Viskositätsänderung vermieden.

- Mechanische Spannungen
  Verspannungen des wellenführenden Bauteils können das Meßsignal stark verfälschen, es ist notwendig dies durch konstruktive Maßnahmen beim Meßaufbau zu berücksichtigen (siehe Kapitel 5).

4.1 Massenbelegung, Einfluß dünner Schichten

Die Massenanlagerung eines bestimmten nachzuweisenden Stoffes an der Bauteiloberfläche und der damit verbundenen starken Änderung der physikalischen Eigenschaften der Oberflächenwelle, stellen den wichtigsten Meßeffekt der hier verwendeten Sensoren dar.
Zur mathematischen Beschreibung der Auswirkungen bei Massenanlagerung wird von einer verlustfreien, dünnen, isotropen Schicht auf der Bauteiloberfläche ausgegangen. Diese Schicht besitze die Dicke h und die Dichte ρ_s, desweiteren wird sie als nichtleitend betrachtet. Leitfähigkeitseinflüsse werden im Kapitel (4.4) näher besprochen. Eine mathematische Beschreibung auf den Ausbreitungsfaktor γ bei Massenanlagerung durch Brechnungen mittels Störungstheorie nach [46] erfolgt. Dabei wird der Ausbreitungsfaktor γ mit einer mechanischen Impedanzsprung $\hat{Z}$ am Substrat-Film-Übergang verknüpft.

$$\frac{\Delta\gamma}{k_0} = \frac{\Delta\alpha}{k_0} + \mathrm{i}\frac{\Delta v}{v_0} = -\frac{v_{i0}^2}{4P}\hat{Z} \quad . \tag{4.6}$$

Mit v_{i0} wird dabei die Schallschnelle, die über die Beziehung $v_{i0} = \omega u_{i0}$ mit den einzelnen Auslenkungen u_{i0} verknüpft ist, bezeichnet. P kennzeichnet die Leistung pro Strahlenbreite der Welle. Im Folgenden wird für $v_{i0}^2 v/4P\omega$ die Abkürzung S verwendet. Betrachtet man die Massenbelegung als einen rein elastischen ideal dünnen Film, dann erfährt die Welle keine Dämpfung $\Delta\alpha/k_0 = 0$ und die Impedanz $\hat{Z} = -i\omega(m/A)$ ist rein imaginär und proportional zur Masse pro Fläche (m/A). Daraus folgt für die relative Änderung der Schallgeschwindikeit nach [19]:

$$\frac{\Delta v}{v_0} = S\ \omega\ \frac{m}{A} \quad . \tag{4.7}$$

4.2 Einfluß einer Newtonschen Flüssigkeit

Eine Newtonsche Flüssigkeit ist rein viskos und besitzt keine elastischen Anteile. Sie ist durch ihre dynamische Viskosität η und Dichte ρ charakterisiert. Wird der Sensor mit einer Newtonschen Flüssigkeit belegt, so wird durch die Scherbewegungen der akustischen Oberflächenwelle eine stark gedämpfte exponentiell abklingende Scherschwingung in der Flüssigkeit erzeugt. Die Abklinglänge der Schwingung ist durch:

$$\delta = \sqrt{\frac{2\eta}{\rho\omega}} \tag{4.8}$$

gegeben und liegt im Bereich von 0.1-10 μm. Anschaulich läßt sich dies nach [28] durch eine dünne Flüssigkeitsschicht verstehen, die mit der Oberflächenbewegung des Oberflächenwellen-Bauteils gekoppelt ist und somit als Massenbelastung wirksam wird. Störungstheoretische Rechnungen nach [46] ergaben für die Oberflächenimpedanz:

$$Z = (1+\mathrm{i})\,\frac{\eta}{\delta} = (1+\mathrm{i})\sqrt{\frac{\omega\rho\eta_{\mathrm{dyn}}}{2}} \quad . \tag{4.9}$$

Mit Gleichung (4.6) und (4.9) ist zu erkennen, daß sowohl die Dämpfungsänderung bezogen auf den Wellenvektor, als auch die relative Schallgeschwindigkeitsänderung linear von $\sqrt{\omega\rho\eta_{\mathrm{dyn}}}$ abhängig sind:

$$\frac{\Delta\alpha}{k_0} = \frac{\Delta v}{v_0} = S\sqrt{\frac{\omega\rho\eta_{\mathrm{dyn}}}{2}} \quad . \tag{4.10}$$

4.3 Einfluß einer Maxwellschen Flüssigkeit

Neben den rein viskosen Anteilen weisen reale Flüssigkeiten noch elastische Eigenschaften auf. Dies wird im sogenanten Maxwell-Modell berücksichtigt. Bei dieser Beschreibung ist neben einem rein elastischen Verhalten, das durch eine Feder beschrieben wird, ein zusätzliches viskoses Element in Serie geschaltet. Bei Einwirkung einer Kraft ist die Verformung zwar reversibel aber zeitabhängig. Berücksichtigt man die Relaxationszeit der Moleküle nach einer Scherung, hervorgerufen durch die akustische Oberflächenwelle, wird klar, daß die Viskosität frequenzabhängig wird.

$$\eta(\omega) = \frac{\eta_0}{1+\mathrm{i}\omega\tau} \tag{4.11}$$

Hierbei ist η_0 die Viskosität bei niedriger Frequenz und $\tau = \eta_0/\mu$ die Relaxationszeit mit der charakteristischen Größe μ für die Schersteifigkeit der Flüssigkeit. Sie kommt nur bei hohen Frequenzen bzw. hohen Viskositäten zur Geltung. Die Änderung der Dämpfungskonstanten ist gegeben durch:

$$\frac{\Delta\alpha}{k_0} = Re\left(-S\sqrt{\frac{\mathrm{i}\omega\eta_0\rho}{1+\mathrm{i}\omega\tau}}\right) \quad . \tag{4.12}$$

Mit zunehmender Viskosität durchläuft die Geschwindigkeitsänderung $\Delta v/v_0$ ihr Maximum und nimmt dann wieder ab. Dagegen nimmt die Dämpfung $\Delta\alpha/k_0$ zunächst noch zu bis dann Sättigung eintritt [12].

4.4 Leitfähigkeitseinflüsse

Neben dem gewünschten Einfluß bei Massenanlagerung ist bei piezoelektrischen Substraten eine Beeinflussung der Oberflächenwelle durch Leitfähigkeitsänderungen zu berücksichtigen.
Da die akustische Welle im piezoelektrischen Substrat immer von einem elektrischen Feld begleitet wird, kann eine Wechselwirkung, mit der über dem Bauelement befindlichen Materie erfolgen und somit die Ausbreitung der akustischen Welle störend beeinflußt werden. Bei dem hier entwickelten Sensor zum Nachweis bestimmter biologischer Stoffe wie Antikörper, Enzyme oder Proteine in Serum oder Blut, ist es besonders wichtig die Leitfähigkeitseinflüsse zu minimieren, da der Sensor allein ein massenbezogenes Signal liefern soll. Bei anderen Sensoren, die ebenfalls auf der Basis von Oberflächenwellen basieren, nutzt man gerade diesen Leitfähigkeitseffekt als Meßgröße. So lassen sich z.B. diese Sensoren zum Nachweis bestimmter Gase einsetzen [37]. Für die Biosensorik hingegen wird die Leitfähigkeitsänderung als Störgröße behandelt. Bei dem hier entwickelten Sensor wird eine elektrische Abschirmung der Leitfähigkeitseinflüsse durch eine zusätzlich aufgebrachte Goldschicht erzielt.
Die Auswirkungen bei Leitfähigkeitsänderungen auf die Eigenschaften der Oberflächenwelle können grob in zwei Teilbereiche unterteilt werden. Zum einen wirkt sich diese auf die Schallgeschwindigkeit aus und zum anderen auf die Amplitude der akustischen Welle. Die Ladungsträger in salzhaltigen oder polaren Lösungen können den piezoelektrischen Effekt schwächen, da sie die zusätzlichen Rückstellkräfte mindern wodurch das Substrat akustisch weicher wird. Es ist also eine Änderung der Schallgeschwindigkeit der Oberflächenwelle zu erwarten. Dies kann nach [40] durch folgende Formel beschrieben werden.

$$\left.\frac{\Delta v}{v}\right|_{\sigma} = \frac{v_\mathrm{s} - v}{v} = -\frac{K^2}{2}\frac{\sigma^2}{\sigma^2 + v^2 {C_\mathrm{s}}^2} \quad . \tag{4.13}$$

Hierbei ist σ die Schichtleitfähigkeit, K^2 die piezoelektrische Kopplungskonstante und C_s die statische Kapazität der Schicht pro Länge.
Es treten Leistungsverluste auf, die eine Dämpfung der Oberflächenwelle bewirken.
Sie läßt sich folgendermaßen ausdrücken:

$$\frac{\Delta\alpha}{k} = \frac{K^2}{2}\frac{v C_\mathrm{s}\sigma}{\sigma^2 + v^2 {C_\mathrm{s}}^2} \quad . \tag{4.14}$$

Beide Effekte treten, abgesehen vom extrem niedrigen bzw. hohen Leitfähigkeiten immer gleichzeitig auf. Bei Flüssigkeiten müssen jedoch noch zusätzlich die Wechselwirkungen der elektrischen Felder mit den Ionen und Dipolen in salzhaltigen Lösungen beachtet werden.

Dabei spielt die Polarisierbarkeit eines Mediums eine entscheidende Rolle. Durch Niemczyk et al. [32] wurde ein Ersatzschaltbild entwickelt, das die Wechselwirkung der elektrischen Flüssigkeitseigenschaften mit den elektroakustischen Eigenschaften der Oberflächenwelle beschreibt. Für die Geschwindigkeits- und Dämpfungsänderung der Oberflächenwelle gilt damit:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta v}{v} &= K^2_{\text{eff}} \frac{\sigma^2}{\sigma^2 + \omega^2 \left(\epsilon_{\text{S}} + \epsilon_{\text{F}}\right)^2} \\ \frac{\Delta \alpha}{k} &= K^2_{\text{eff}} \frac{\omega\sigma \left(\epsilon_{\text{S}} + \epsilon_{\text{F}}\right)}{\sigma^2 + \omega^2 \left(\epsilon_{\text{S}} + \epsilon_{\text{F}}\right)^2} \end{aligned} \tag{4.15}$$

Dabei ist σ die Leitfähigkeit der Flüssigkeit, ϵ_{S} die Dielektrizitätskonstante des Substrates und ϵ_{F} die der Flüssigkeit. Die effektive Kopplungskonstante ist gegeben durch: $K^2_{\text{eff}}{=}K^2\ \epsilon_{\text{S}}/(\epsilon_{\text{S}} + \epsilon_{\text{F}})$. Die Auswirkungen bei einer Leitfähigkeitsänderung auf die relative Schallgeschwindigkeits- und Dämpfungänderung der akustischen Welle, ist in Abbildung (4.4) dargestellt. Den Berechnungen nach Gleichung (4.15) wurde $LiTaO_3$ mit einer Dielektrizitätskonstanten von $\epsilon_{\text{S}} = 42\ \epsilon_0$ zugrundegelegt. Unterhalb einer Grenzleitfähigkeit σ_{Gr} hängen die Geschwindigkeits- und Dämpfungänderung linear von der Leitfähigkeit ab. Dies läßt sich dies dadurch verstehen, daß bei Frequenzen ω kleiner der dielektrischen Relaxationsrate bei $\omega_{\text{r}} = \sigma_{\text{Gr}}(\epsilon_{\text{S}} + \epsilon_{\text{F}})$ [3] die Ladungsträger zunehmenden Einfluß auf die leitfähige Schicht ausüben. Sie erreicht ein Maximum, wenn die durch die Ionenkonzentration im Wasser gegebene Relaxationsrate der Frequenz der Oberflächenwelle entspricht. Die Oberflächenwellendämpfung nimmt dann wieder ab und die relative Geschwindigkeitsänderung geht mit zumehmender Leitfähigkeit in Sättigung. Je schneller sich die Ionen umlagern können, desto besser folgen sie dem elektrischen Feld an der Substratoberfläche, es entsteht dadurch eine abschirmende, stationäre Ladungswolke. Der Einfluß der elektrischen Änderungen der Flüssigkeit hat nun keine Auswirkung mehr auf das elektrische Feld der Leitfähigkeitsschicht.

4.5 Einfluß der Temperatur

Die Temperaturäbhängigkeit der Materialkonstanten ist eine weitere zu beachtende Störgröße, die Einfluß auf die Ausbreitungseigenschaften der Oberflächenwelle hat. Grob läßt sich der Einfluß in zwei Teilbereiche einteilen. Zum einen verändert sich aufgrund der Temperaturausdehnung des verwendeten Materials die Laufstrecke L der Verzögerungsleitung und zum anderen ist auch die Phasengeschwindigkeit v_{p} einem Temperaturgang unterworfen.
Zur Minimierung der Temperaturabhängigkeit sind zahlreiche Strategien möglich [24]. Eine elegante Methode ist die Wahl eines temperaturkompensierten Kristallschnittes, wie es z.B. bei Quarz möglich ist. Oder das Aufbringen einer zusätzlichen Schicht, die die störenden Temperatureinflüsse kompensiert. Mit einem SiO_2-beschichtetem YZ-$LiTaO_3$-Substrat

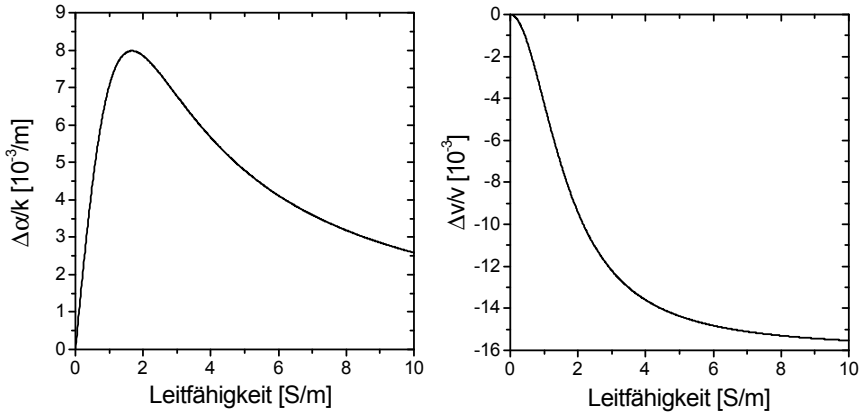

Abbildung 4.1: *Relative Schallgeschwindigkeitsänderung (links) und Dämpfungänderung (rechts) der akustischen Welle, in Abhängigkeit der Leitfähigkeit einer Oberflächenschicht. Den Berechnungen nach Gleichungen (4.15) wurde das piezoelektrisches Material $LiTaO_3$ zugrundegelegt, dessen Oberfläche mit einer wäßrigen Lösung benetzt ist. Als Betriebsfrequenz wurde 250 MHz eingesetzt.*

sind nach [34] genau so kleine Temperaturkoeffizienten über einen weiten Temperaturbereich zu erreichen wie bei Quarz. Eine externe Temperaturstabilisierung zu verwenden, die sowohl den Sensor als auch für die verwendeten Meßflüssigleiten auf gleicher Temperatur hält ist die einfachste Methode.

4.6 Sensitivität

Um konkurrenzfähig gegenüber anderen Sensorsystemen zu sein, ist bei der Entwicklung u.a. die Frage nach der Sensitivität des Sensors von entscheidender Bedeutung. Es ist ein möglichst hohes Sensorsignal bei geringen Störeinflüssen wünschenswert. Deshalb ist es notwendig, Parameter zu finden, die für das Bauteildesign unter Einbezug der gewünschten Anwendung ein optimales Ergebnis erzielen. Eine häufig benutzte Größe zur Beschreibung der Sensitivität eines Sensors ist folgendermaßen definiert:

$$\begin{aligned} S &= \lim_{\Delta m \to 0} \frac{1}{v} \frac{\Delta v}{\Delta m} \\ &= \lim_{\Delta m \to 0} \frac{1}{f} \frac{\Delta f}{\Delta m} \quad . \end{aligned} \tag{4.16}$$

Oft wird bei der Definition der Sensitivität der Faktor 1/f weggelassen, so daß die Werte in [Hz Fläche/Masse] angegeben werden. Der Einfluß auf die relative Schallgeschwindigkeitsänderung bei Massenanlagerung wird durch Gleichung 4.7 beschrieben.

Im Kapitel 5.1 wird gezeigt, daß die rel. Frequenzänderung mit der rel. Schallgeschwindigkeitsänderung gleichgesetzt werden kann, somit folgt:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = S\,\omega\,\Delta m \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta f}{\Delta m} = S\,f^2 \tag{4.17}$$

wobei Δm die Massenänderung pro Fläche ist.

Aus obiger Relation wird ersichtlich, daß die Sensitivität S quadratisch von der Meßfrequenz abhängig ist. In der Praxis müssen allerdings folgende einschränkende Punkte beachtet werden:

- Die technisch realisierbare Frequenzobergrenze in Bezug auf die IDT-Strukturen.
- Eine Detektion der relativ kleinen Frequenzänderungen im Hinblick auf die sehr große Grundfrequenz erfordert eine sehr hohe Auflösung der verwendeten Meßgeräte.
- Mit zunehmender Frequenz steigt auch der Einfluß der Streuzentren und damit die Dämpfung der Bauteile.

Bei der Entwicklung des hier beschriebenen Biosensors sind jedoch noch weitere Parameter wie z.B. die physikalischen Eigenschaften der wellenführenden Schicht oder der Einfluß der biochemischen Prozesse, als wichtige Größen bei der Optimierung der Sensitivität zu beachten.

5. Experimenteller Aufbau und Meßmethoden

In diesem Kapitel soll auf die einzelnen Meßprinzipien und auf die Konzeption des Meßaufbaues eingegangen werden. Die Grundlage des Sensors ist die Detektion der OFW-Eigenschaften bei Massenanlagerung an der sensitiven Bauteiloberfläche. Eine von dem Sende-IDT ausgestrahlte Oberflächenwelle durchläuft die sensitive Laufstrecke und erreicht dann den gegenüberliegenden Empfangs-IDT. Diese Anordnung der Komponenten des Sensors wird als Verzögerungsleitung bezeichnet. Die beim Durchlaufen der sensitiven Schicht erfahrenen äußeren Einflüsse spiegeln sich in einer Schallgeschwindigkeits- und Dämpfungsänderung der Oberflächenwelle wieder. Eine Änderung der Schallgeschwindigkeit der Oberflächenwelle kann dadurch bestimmt werden, daß man entweder die Phase konstant hält und die Frequenz mißt oder umgekehrt. Beide Meßmethoden sind Gegenstand der folgenden Betrachtungen.

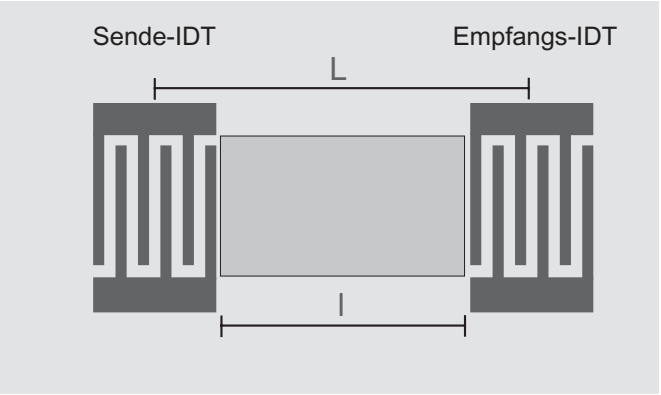

Abbildung 5.1: *Definition der verwendeten Größen eines Oberflächenwellenbauteils mit Verzögerungsleitung. Die gesamte effektive Laufstrecke L der Schallwelle wird zwischen den IDT-Mitten gemessen. Die sensitive Laufstecke l, hier grau dargestellt, befinde sich zwischen den IDT-Strukturen. In diesem Bereich erfolgt eine Änderung der Schallgeschwindigkeit und der Amplitude der Oberflächenwelle.*

Die Gesamtphasenverschiebung auf der Laufstrecke ist gegeben durch:

$$\Phi = \omega\tau = \omega\frac{L}{v_0} \quad . \tag{5.1}$$

Während sich die Phasengeschwindigkeit sich auf der Strecke l reduziert, bleibt sie auf der Strecke $L - l$ gleich. Unter Beachtung dieses Sachverhaltes gilt für die neue Gesamtphase:

$$\Phi_n = \omega\frac{L-l}{v_0} + \omega\frac{l}{v} \quad . \tag{5.2}$$

Das totale Differential von (5.2) beschreibt dann die Abhängigkeit der Phase von den Änderungen der Schallgeschwindigkeit und der Frequenz.

$$0 = \Delta\Phi = \left(\frac{L-l}{v_0} + \frac{l}{v}\right)\Delta\omega - \omega\frac{l}{v^2}\Delta v \tag{5.3}$$

Unter der Annahme, daß sich die Schallgeschwindigkeit nur geringfügig ändert, wenn also gilt $v_0 \approx v$ und $\Delta v \ll v$, dann kann diese durch die beiden Meßvorschriften ermittelt werden.

- Messung der Frequenz bei konstanter Phase: $\Rightarrow \Delta\Phi \stackrel{!}{=} 0$

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{l}{L}\frac{\Delta v}{v_0} \tag{5.4}$$

- Messung der Phase bei konstanter Frequenz: $\Rightarrow \Delta\omega \stackrel{!}{=} 0$

$$\frac{\Delta\Phi}{\Phi} = -\frac{l}{L}\frac{\Delta v}{v_0} \tag{5.5}$$

Die Messung der Frequenz bei konstanter Phase erfolgt mit Hilfe einer Oszillatorschaltung und wird im folgenden Kapitel näher beschrieben. Messungen der Phase bei konstanter Frequenz werden in dieser Arbeit mit einem Netzwerkanalysator (siehe Kap.5.2) durchgeführt. Die Umrechenvorschrift zwischen Oszillator- und Netzwerkanalysatormethode ist somit gegeben durch:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = -\frac{\Delta\Phi}{\Phi} \quad . \tag{5.6}$$

5.1 Messungen mit der Oszillatormethode

Eine Integration der Oberflächenwellen-Bauteile in eine Oszillatorschaltung ermöglicht es, die relativen Schallgeschwindigkeitsänderungen indirekt über die Änderung der Oszillatorfrequenz zu bestimmen.
Aufgrund ihrer frequenzselektierenden Bandpaßcharakteristik sind die Oberflächenwellen-Bauteile für diese Meßmethode bestens geeignet. Zusammen mit einem rückgekoppelten Verstärker lassen sich Oszillatoren auf einfachste Weise verwirklichen.
Es ist unmittelbar einleuchtend, daß ein Anschwingen des Oszillators nur bei einer Gesamtverstärkung $G(\omega)$ erfolgen kann, die größer ist als die der Kreisdämpfung $D(\omega)$ ist.
Ist dies der Fall, dann genügt bereits ein (immer vorhandenes) Rauschen um die Amplitude bis zur Sättigung des Verstärkers anwachsen zu lassen.

$$\text{Amplitudenbedingung:} \qquad G(\omega)D(\omega) \geq 1 \tag{5.7}$$

Es ist weiterhin zu beachten, daß konstruktive Interferenz nur für solche Frequenzen möglich ist, deren Phasengang beim Umlauf im Oszillator ein vielfaches von 2π betragen.

$$\text{Phasenbedingung:} \qquad \Delta\Phi = \Phi_{\mathrm{OFW}} + \Phi_{\mathrm{E}} = \omega\tau + \Phi_{\mathrm{E}} = 2\pi n \tag{5.8}$$

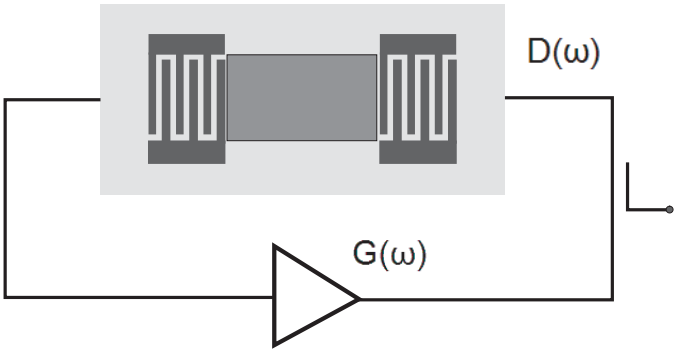

Abbildung 5.2: *Prinzipdarstellung eines Oberflächenwellen-Bauteils im Oszillatorbetrieb. Der Verstärker wird über das frequenzbestimmende Oberflächenwellen-Bauteil rückgekoppelt. Ist die Verstärkung $G(\omega)$ größer als die Kreisdämpfung $D(\omega)$ und beträgt die Phasenverschiebung ein Vielfaches von 2π, so kommt es zur Selbsterregung.*

Hierbei ist Φ_{OFW} die Phasenverschiebung, bzw. τ die Verzögerungszeit, des Oberflächenwellenbauteils. Mit Φ_{E} wird die Phasenverschiebung der elektrischen Komponenten bezeichnet. Aus der obigen Gleichung erhält man durch Umformung die möglichen Oszillatormoden mit

$$\omega_n = \frac{1}{\tau}\left(2\pi n - \Phi_{\mathrm{E}}\right) \approx \frac{2\pi v_0}{\tau} \quad . \tag{5.9}$$

Da die Phasenverschiebung des Oberflächenwellen-Bauteils in der Regel viel größer als die der elektronischen Komponenten ist können diese vernachlässigt werden. Der Abstand der einzelnen Moden beträgt:

$$\Delta f = \frac{1}{\tau} \quad . \tag{5.10}$$

Durch $\tau = L/v$ folgt unmittelbar, daß bei einer Sensorreaktion eine Änderung der Schallgeschwindigkeit eine Verschiebung der Oszillatorfrequenz bewirkt. Somit kann die Oszillatorfrequenz als Meßgröße ausgewertet werden.

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta v}{v} \tag{5.11}$$

Der in dieser Arbeit verwendete Oszillatoraufbau ist in Abbildung 5.3 dargestellt.
Für die Anwendung in der Sensorik ist es notwendig, daß beim eigentlichen Meßvorgang keine Modensprünge auftreten. Nach [25] besteht durch konstruktive Maßnahmen die Möglichkeit, daß sämtliche Nachbarmoden der Grundfrequenz f_0 genau in die Minima der Durchlaßkurve fallen. Hierfür muß die Länge der Laufstrecke L gerade der IDT-Länge entsprechen. Damit dies möglich ist, kann ein IDT breitbandiger als der andere ausgelegt werden. Da aber damit die eigentliche Laufstrecke auf ein Minimum reduziert wird, verstärkt sich das elektrische Übersprechen derart, daß eine Sensorikanwendung nicht mehr möglich ist. In der Praxis wird deshalb ein externer Bandpaß benutzt um den Bereich um die Oszillatorgrundfrequenz f_0 in der Art zu begrenzen, daß keine Modensprünge mehr auftreten. Es zeigte sich jedoch, daß dies für die Flüssigkeits-Sensorikanwendung nicht so einfach zu realisieren ist. Die Änderungen durch die Antigen-Antikörper-Bindungen waren so stark, daß trotz Bandpasses Modensprünge auftraten. Deshalb wurde diese Meßmethode

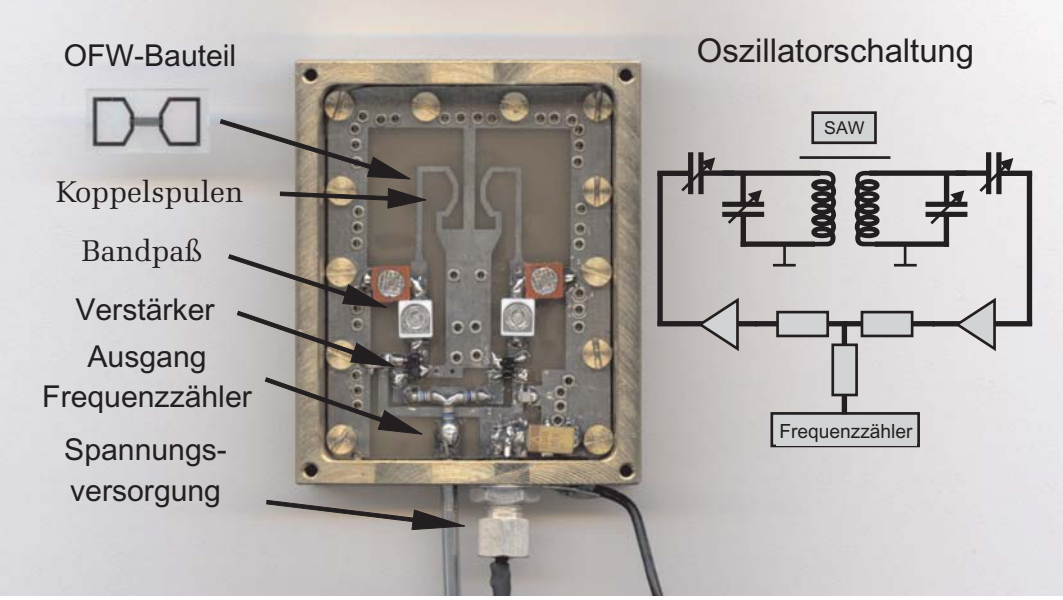

Abbildung 5.3: ***Links****: Bestückte Platine für den Oszillatorbetrieb mit induktiv gekoppelten Oberflächenwellen-Bauteil. Im unteren Bereich befindet sich die Oszillatorelektronik.* ***Rechts****: Schaltplan der Oszillatorelektronik.*

in dieser Arbeit, die sich mit der grundlegenden Erforschung und Entwicklung des Sensors an sich beschäftigt nicht weiter verfolgt.

5.2 Messungen mit dem Netzwerkanalysator

Für die meisten Messungen wird in dieser Arbeit der HP 8752C Netzwerkanalysator verwendet. Deshalb soll hier kurz auf die prinzipielle Funktionsweise des Netzwerkanalysators eingegangen werden. Bei der grundlegenden Erforschung und Entwicklung eines Sensorsystems haben die Messungen mit dem Netzwerkanalysator den entscheidenden Vorteil, daß sämtliche Parameter eines Oberflächenwellen-Bauteils erfaßt und ausgewertet werden können. So ist eine Optimierung des Sensors leicht möglich, da die Auswirkungen der Änderungen im Sensordesign unmittelbar mit dem Netzwerkanalysator ermittelt und beurteilt werden können.
Beim Meßvorgang generiert der Netzwerkanalysator innerhalb eines voreingestellten Frequenzbandes ein Signal der Frequenz f, das in das Oberflächenwellen-Bauteil eingespeist wird. Das ursprüngliche Signal wird dann mit der Antwort nach Betrag und Phase verglichen. Danach wiederholt sich dieser Vorgang für die Frequenzen $f + \Delta f$. Je nach gewählter Auflösung können auf diese Weise 200-1600 Frequenzen im vorgegebenen Frequenzband ausgewertet werden. Das Amplitudenspektrum (Abbildung 5.4 links) zeigt dabei die Werte der relativen Amplituden an, das durch das Verhältnis von eingespeisten Leistung P zur detektierten ermittelt wird. Aus dem Ausgangssignal kann mittels diskreter Fouriertransformation (FFT) der Signalverlauf im Zeitbereich (Abbildung 5.4 rechts) ermittelt

werden. Das Maximum nach der Zeit τ ist dann dem eigentlichen Meßsignal zuzuordnen. Es tritt bei der Zeit auf, die die Welle benötigt um vom Sende-IDT zum Empfangs-IDT zu gelangen. Alle weitere Amplitudensignale sind Mehrfachdurchläufe, hervorgerufen durch Reflexionen der akustischen Welle. Das erste Maximum bei $t = 0$ ist dem direktem elektrischen Übersprechen zuzuordnen. Auch die störenden Volumenwellen, durch Pfeile in Abbildung 5.4 gekennzeichnet, können durch eine Begrenzung des Zeitfensters von dem eigentlichen Meßsignal getrennt werden. Durch diese zeitliche Begrenzung mit anschließender erneuter Rücktransformation in den Frequenzbereich können so diese störenden Einflüsse unterdrückt werden. Abbildung 5.5 links zeigt das typische Frequenzspektrum bei gesetztem Zeitfenster mit maximaler Amplitude bei der Meßfrequenz f_0.
Für die Messung der Phase bei konstanter Meßfrequenz f_0 wird diese vorzugsweise im Bereich maximaler Amplitude bestimmt.

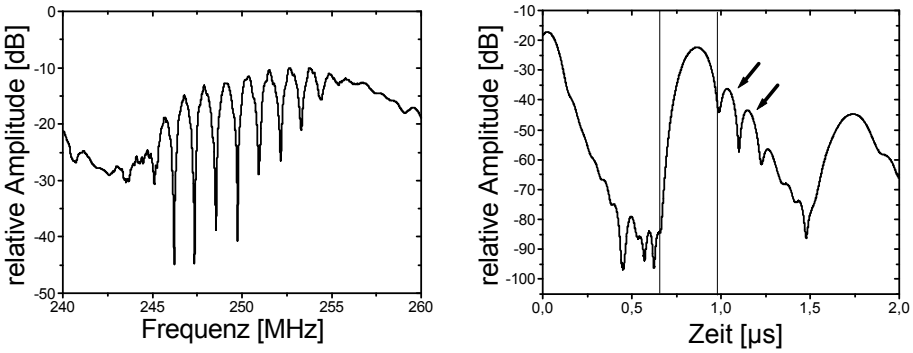

Abbildung 5.4: ***Links****: Amplitudenspektrum eines induktiv gekoppelten Oberflächenwellen-Bauteils. Elektrisches Übersprechen und Reflexionen führen zu den zahlreichen Maxima und Minima.* ***Rechts****: Transformation des Amplitudenspektrums in den Zeitbereich. Es ist deutlich das elektrische Übersprechen bei $t \approx 0$ zu erkennen, sowie die störenden Volumenwellen (mit Pfeilen gekennzeichnet). Durch Setzen eines Zeitfensters und Rücktransformation in den Frequenzbereich werden diese störenden Anteile unterdrückt.*

Diese Messungen haben den entscheidenden Vorteil, daß neben der Phase auch die Dämpfung der akustischen Welle ermittelt werden kann. Zu beachten ist, daß bei dem hier verwendeten Netzwerkanalysator HP8752C die Phase in Grad und negiert ($\Phi = -\omega\tau$) gemessen wird. Demnach gilt als Umrechenvorschrift zwischen der gemessener Phase und der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung:

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{\Delta\Phi}{360\Lambda} \quad . \tag{5.12}$$

Λ beschreibt dabei die Länge der Laufstrecke in Einheiten der Wellenlänge mit $l = \Lambda\lambda$. Die Dämpfungsänderung ΔD kann dann in die entsprechende normierte Dämpfungskonstante $\Delta\alpha/k_0$ umgerechnet werden. Aus

$$\Delta D = -20 \log\left[exp(-\alpha\Lambda\lambda)\right] \tag{5.13}$$

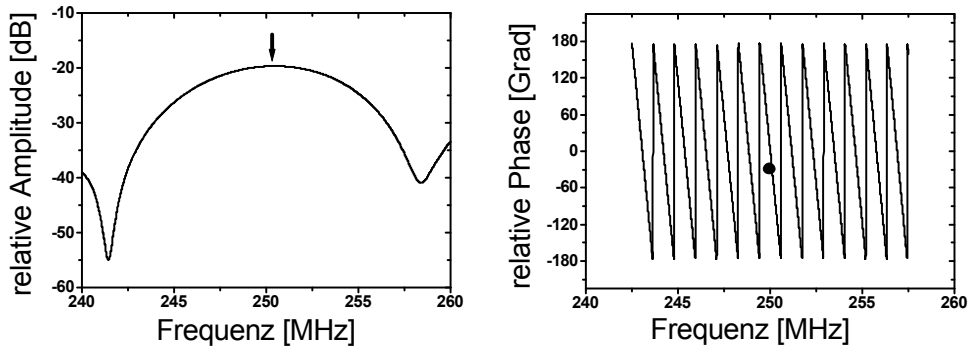

Abbildung 5.5: ***Links****: Nach Rücktransformation in den Frequenzbereich bei gesetztem Zeitfenster erhält man das typische Frequenzspektrum mit maximaler Amplitude bei der Meßfrequenz* f_0*.* ***Rechts****: Bei dieser Frequenz wird nun das Amplituden- bzw. das Phasensignal aufgenommen.*

folgt

$$\frac{\Delta\alpha}{k_0} = \frac{\ln 10}{40\pi}\frac{\Delta D}{\Lambda} \approx \frac{1}{54.6}\frac{\Delta D}{\Lambda} \quad . \tag{5.14}$$

5.3 Herstellung der Oberflächenwellen-Bauteile

Die Herstellung der OFW-Sensoren kann mit der industriellen Chip-Fertigung verglichen werden. Zunächst wird eine Konstruktionszeichnung erstellt, die für die Herstellung der Belichtungsmaske notwendig ist. In dieser Arbeit kamen zum einen Farbzentrengläser-Masken und zum anderen Chrom-Masken zum Einsatz. Die Erzeugung der Strukturen bei Farbzentrengläsern erfolgt über eine punktuelle Erhitzung der dünnen oberflächennahen Farbzentrenschicht mittels eines Laserstrahls. Dadurch werden die Elektronen der Farbzentren angeregt und die zuvor lichtundurchlässige Schicht wird transparent. Bei Chrom-Masken erfolgt die Strukturierung mittels einer zusätzlich aufgebrachten Photoresistschicht. Nach der Belichtung des Photoresistes bei der Entwicklung der Maske, lösen sich dann die belichteten Stellen in der Entwicklerflüssigkeit. Somit ist eine Ätzung der Chromschicht an den freigelegten Stellen möglich. Die hohe Güte und die einfache Herstellung ist ein Grund dafür, daß diese Maskenart schon seit langem in der Chip-Fertigung eingesetzt wird und somit als Standard anzusehen ist. Die einzelnen Arbeitsschritte zur Erzeugung der OFW-Sensoren sind in Abbildung 5.6 dargestellt.

Reinigung der $LiTaO_3$-Wafer

Als erster Arbeitsschritt erfolgt zunächst eine gründliche mechanische Reinigung der $LiTaO_3$-Wafer. Die Wafer werden anschließend in einem Ultraschallbad von Staubpartikeln befreit. Um Partikel im Mikrometerbereich entfernen zu können ist es von Vorteil, mit hochfrequenten Ultraschall zu arbeiten. Erst bei einer Frequenz um 900 kHz kann sichergestellt werden, daß die Mikropartikel in Schwingungen gelangen und somit genug Energie erhalten haben, um sich von der Waferoberfläche zu lösen. Sind auf dem Wafer

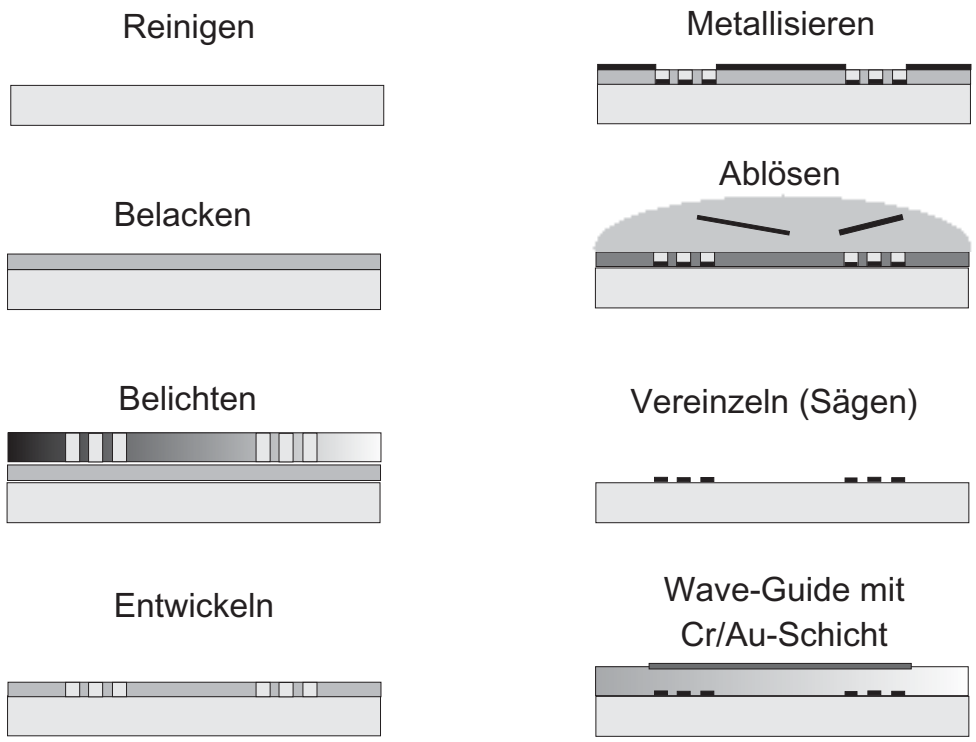

Abbildung 5.6: *Illustration der für die Herstellung der OFW-Bauteile notwendigen einzelnen Prozeßschritte.*

noch Spuren von früheren Beschichtungsversuchen vorhanden so ist, um diese zu entfernen, eine Lagerung der Wafer in einer verdünnten HCL-Lösung notwendig.

Aufbringen des Haftvermittlers

Nach der Reinigung der Wafer werden diese 15 min in Hexamethyldisilazan (HMDS) in Dampfphase gelagert. Dieser Haftvermittler besitzt die Eigenschaft, hydrophile in hydrophobe Oberflächen umzuwandeln. Um diesen Vorgang zu aktivieren ist eine Prozeßtemperatur von 80°C günstig.

Belackung mit Photoresist

Die Belackung erfolgt meist mit einer Schleuder, bei der der Wafer auf einem Drehteller mittig durch Vakuum fixiert wird. Durch Zentrifugieren wird der Lack auf der Oberfläche verteilt. Die höchste Umdrehungszahl beträgt dabei 3500 rpm und wurde 25 s lang gehalten. Mit dieser Umdrehungszahl wird eine Schichtdicke des Photoresists von 550 nm erzielt. Bei den Lacken unterscheidet man Positiv- und Negativsysteme. Bei Positivlacken erhöht sich die Löslichkeit der belichteten Bereiche im Resist durch photochemische Prozesse. Umgekehrt verringert sich die Löslichkeit der belichteten Bereiche bei Verwendung von Negativlack. Heute arbeitet man jedoch fast ausschließlich mit Positivlacken, da diese weniger toxisch sind.

Der Prebake

Beim Prebake wird der Wafer auf einer Hotplate erhitzt, wodurch das im Resist erhaltene Lösungsmittel ausgetrieben wird. Bei manchen Resists ist es nötig, den Prebake als Rampe zu fahren, da sonst, bedingt durch das schnelle Entgasen des Lösungsmittels, sich Risse und Blasen bilden können. Aufgrund der hier verwendeten $LiTaO_3$-Substrate ist es ohnehin erforderlich eine Temperaturrampe zu fahren, da der Wafer sonst zerbrechen würde. Die typische Endtemperatur beträgt hierbei 80°C.

Die Belichtung

Nach dem Prebake ist der Resist ausgehärtet und bereit für die Belichtung. Bei der hier verwendeten Kontaktbelichtung liegt die Maske direkt auf dem mit Photoresist beschichteten Substrat auf. Dabei wird der Wafer mit einem vorgegebenen Druck auf die Maske gepreßt. Die Belichtungszeit betrug dabei 4 s bei einer Wellenlänge von $\lambda = 356$ nm.

Die Entwicklung

Entwickler sind meist alkalische Lösungen. Sie basieren entweder auf Natriumhydroxid (anorganischer Entwickler) oder auf TetraMethylAmmoniumHydroxid TMAH (organischer Entwickler). Zur Entwicklung des Photoresists wurde der Entwickler 356-B von Höchst in einer verdünnten Konzentration von 1:6 (Entw./H_2O) verwendet. Die Entwicklungszeit beträgt dabei 1 min. Anschließend werden die Wafer abgespült und 15 min in Reinstwasser gelagert um sicherzustellen, daß alle Lack- und Entwicklerreste entfernt sind.

Die Metallisierung

Eine weitere Erhitzung nach dem Entwickeln (Postbake) wie es in der Halbleiterindustrie sonst üblich ist, ist hier nicht nötig, da der Wafer gleich im Anschluß an die Entwicklung mit einer 200 nm dicken Aluminiumschicht bedampft wird.

Der Lift-Off-Prozeß

Nach dem Bedampfen der Wafer mit der Aluminiumschicht werden diese im Lösungsmittel DMF gelagert. Dadurch wird erreicht, daß sich die unbelichteten Stellen mit dem darüber befindlichen Aluminium ablösen. Zurück bleiben die gewünschten Schallwandler-Strukturen für die Erzeugung der Oberflächenwelle. Diese Vorgehensweise wird als Lift-Off-Prozeß bezeichnet.

Vereinzeln

Die so strukturierten Bauelemente werden nun mit einem Schutzlack überzogen und mit Hilfe einer Wafersäge vereinzelt.

5.4 Die wellenführenden Schichten

Die Funktionsweise des hier beschriebenen Sensors beruht auf der Erniedrigung der Schallgeschwindigkeit an der Bauteiloberfläche, da so die von den Schallwandlern erzeugte akustische Welle vorzugsweise an der Bauteiloberfläche geführt wird. Bei dem hier entwickelten Sensor wird dies durch eine zusätzlich aufgebrachte wellenführende Schicht gewährleistet. Es sind folgende Anforderungen an die wellenführenden Schicht zu stellen:

- Um die akustische Welle an der Oberfläche zu binden muß die Schallgeschwindigkeit kleiner als die des Substrates sein.

- Es muß prozeßtechnisch möglich sein, Schichtdicken im Bereich von μm erzielen zu können.

- Zum Schutz der IDT-Strukturen ist eine hohe chemische Resistenz gegenüber den verwendeten Meßflüssigkeiten erforderlich.

- Eine Immobilisierungsmöglichkeit der biologischen Komponenten für die Sensorikanwendung muß gewährleistet sein.

- Aus Kostengründen sollte die wellenführende Schicht einfach zu prozessieren sein.

Im Folgenden werden die, im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Schicht-Materialien näher beschrieben.

5.4.1 Wellenführende Schicht aus SiO_2-Material

Als erstes Material wurde amorphes SiO_2 untersucht, das mit der Methode des HF Magnetron Sputterns auf die Substratoberfläche aufgetragen wird. Die für den Sputterprozeß erforderlichen Prozeßparameter sind in Tabelle 5.1 für die verwendete Sputteranlage vom Typ Alcatel SCM601 zusammengefaßt.
Ein Nachteil dieser Methode ist es jedoch, daß die 1 μm dicke SiO_2-Schicht nicht vollständig geschlossen ist, sie weist noch feinste Löcher auf, sogenannte Pinholes. Auch mehrmaliges Sputtern erbrachte keine signifikante Verbesserung der Schichteigenschaften. Damit ist die chemische Resistenz zum Schutz der empfindlichen Aluminium-Schallwandler nicht mehr vollständig gegeben. Auch das Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten von Substrat und der wellenführenden Schicht ist ein wichtiges Optimierungskriterium. Unter Voraussetzung geringer Dämpfung der akustischen Welle ist eine möglichst geringe Schallgeschwindigkeit der wellenführenden Schicht wünschenswert. Da so die akustische Welle stärker an der Oberfläche lokalisiert ist, steigert dies die Sensitivität des Sensors. Weitere wichtige Kriterien sind die akustische Dämpfung der Oberflächenwelle und die Schersteifigkeit des

Substrat	36° rot YX-$LiTaO_3$
Target	Herasil 3
Sputterleistung	250 W
Sputterposition	Kühlposition (RT)
Target-Substrat-Abstand	5 cm
Gashaushalt Ar/O_2	60/40
Gegenfeld	nein
Etching	3 min bei 500 W
Aufwachsrate	200 nm/h

Tabelle 5.1: *Prozeßparameter für die SiO_2-Beschichtung.*

verwendeten Materials. Im Hinblick auf diese Kriterien wurde in dieser Arbeit ein neues Material für die OFW-Sensorik erforscht, welches die oben genannten Kriterien vollständig erfüllt, das sogenannte Spin-On-Glas.

5.4.2 Die wellenführende Schicht aus Spin-On-Glas (SOG)

Das ursprüngliche Einsatzgebiet von SOG findet sich in der Halbleiterindustrie dort wird es vor allem in der Low-Cost-Produktion von IC's als Dielektrikum und als Planarisierungsschicht eingesetzt. SOG sind Polymere, welche in flüssiger Form vorliegen und durch Aufschleudern wie Photoresist prozessiert werden können. Durch einem Aushärteprozeß wird die SOG-Schicht dann auf der Bauteiloberfläche gefestigt. SOG lassen sich in einen anorganischen und in einen organischen Grundtyp unterscheiden.

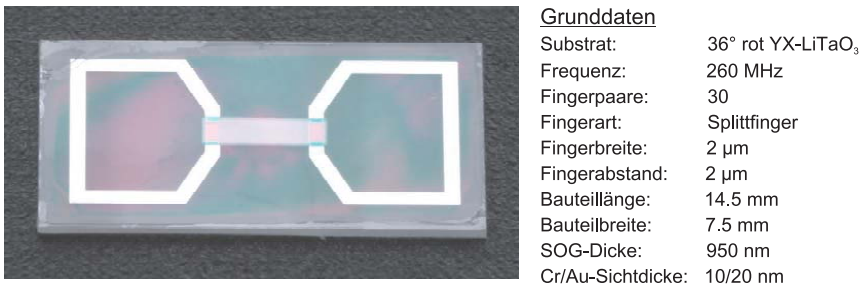

Abbildung 5.7: *Technische Daten des entwickelten OFW-Bauteil mit SOG-Schicht.*

Die anorganischen SOG sind silikat-basiert und bestehen überwiegend aus einem SiO_4 Netzwerk. Sie zeichnen sich dementsprechend durch eine hohe Steifigkeit und thermische Stabilität aus. Ein wesentlicher Nachteil dieser SOG-Art ist es, daß sie beim Aushärteprozeß stark schrumpfen. Da die Dicke der wellenführenden Schicht im μm-Bereich liegen soll, ist es trotz der Einlagerung von z.B. Phosphor möglich, daß aufgrund innerer Spannungen,

Risse entstehen. Anorganische SOG werden deshalb nur für Schichtdicken im nm-Bereich eingesetzt.
Die organischen SOG gehören zu den Siloxanpolymeren. Sie enthalten organische Gruppen, die im SiO_4 Netzwerk den Sauerstoff ersetzen, oder an ihn gebunden sind. Die organischen Komponenten liegen als Radikal vor, so daß die Netzwerkstruktur aufgebrochen wird, dadurch weist das Material polymerartiges Verhalten auf. In dieser Arbeit wird ein SOG verwendet das als organisches Radikal eine CH_3-Gruppe besitzt.

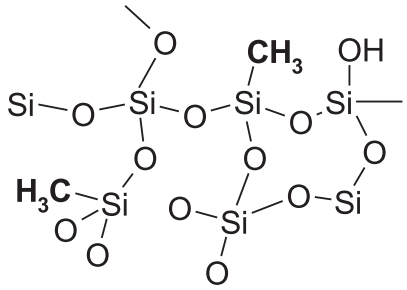

Abbildung 5.8: *Struktur des organischen SOG-Materials, das für die wellenführende Schicht verwendet wird. Es besitzt CH_3-Gruppen, die lokale Spannungen beim Aushärteprozeß vermeiden.*

Generell gilt, daß organische SOG beim Aushärteprozeß weniger schrumpfen (typ. 4 %) und somit zu einer geringeren Rißbildung neigen. Durch die zusätzlich eingebrachten CH_3-Gruppen sind so Schichtdicken bis zu 2 μm möglich. Damit ist der Einsatz als wellenführende Schicht, in Bezug auf die Schichtdicke und Verarbeitung möglich. Für die Sensorikanwendung erwies sich eine Schichtdicke von $d = 950$ nm als optimal. Die Fähigkeit der Wasseraufnahme ist allerdings etwas größer als bei anorganischen SOG-Arten.

Material	v_l [m/s]	ρ [g/cm^3]	$T_G[°C]$	ε_r (1 MHz)	κ [ppm/K]
Accuglass T-512 B	1780	≈ 1.8	> 400	3.2	5

Tabelle 5.2: *Physikalische Eigenschaften von SOG-Material. [1] [12]*

Einer der wichtigsten Punkte für die Eignung eines Materials ist die erforderliche chemische Resistenz gegenüber den verwendeten aggressiven Flüssigkeiten. Nach einem speziellen Aushärteprozeß ist der Schutz der Al-Schallwandler gegenüber salzhaltigen Lösungen gewährleistet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein OFW-Bauteil 6 Wochen in einer salzhaltigen Lösung gelagert. Ein Funktionstest nach dieser Zeitspanne ergab, daß die Schallwandler vollständig geschützt und in ihrer Funktionsweise nicht beeinträchtigt wurden. Dies stellt einen wesentlichen Fortschritt gegenüber den gesputterten SiO_2-Schichten dar. In Tabelle 5.2 sind die physikalischen Größen von SOG zusammengefaßt. Die Wasseraufnahme der SOG-Schicht wurde durch einen speziellen Ausheizprozeß minimiert. Dabei liegt die Endtemperatur mit 500 °C deutlich über der vom Hersteller empfohlenen mit

425 °C. Durch diese Temperaturerhöhung wird erreicht, daß die CH_3-Gruppen zur Oberfläche hin diffundieren, diese wird dadurch hydrophober und ein Eindringen von Wasser wird damit erschwert. Die einzelnen Prozeßparameter sind in Tabelle 5.3 zusammengefaßt.

Prozeßschritt	**Medium**	**Gerät**	**Parameter**	**Dauer**	**Bemerkungen**
Reinigung	Aceton p.a	-	-	5 min	in Aceton lagern
SOG aufbringen Schichtdicke 950 nm	Accuglas 512-B	Convac Lackschleuder	Rampe 3 250 rpm Rampe 6 3000 rpm	5 s 13 s	zweimal wiederholen und einmal ohne SOG
Prebake	-	Hotplate	80/150/ 250 °C	je 2 min	langsam erwärmen
Hardcure	N_2, 100 l/h	Gero Hochtemperaturofen	Rampe → 300 °C Rampe → 500 °C Halten Rampe → RT	5 °C/min 2.5 °C/min 1 h 5 °C/min	spezieller Aushärteprozeß

Tabelle 5.3: *Prozeß für die SOG-Schicht.*

5.5 Die Gold-Immobilisierungsschicht

Nach dem SOG-Prozeß ist noch eine Chrom-Gold-Schicht für die chemische Immobilisierung der Antikörper nötig, diese wird in Kapitel 7.1 näher beschrieben. Die Chrom-Gold-Schicht dient auch zur Abschirmung der Leitfähigkeitseinflüsse, die sich auf die akustische Wellenausbreitung auswirken können. Die einzelnen notwendigen Prozeßparameter sind in Tabelle 5.4 zusammengefaßt. Im Sputterprozeß werden die Bauteile mit einer Maske abgedeckt, da nur die sensitive Laufstrecke mit einer 10/20 nm dicken Chrom/Gold-Schicht belegt wird. In Abbildung 5.7 ist das so hergestellte OFW-Bauteil abgebildet.

5.6 Experimenteller Meßaufbau

In Abbildung 5.9 ist der Meßaufbau und die verwendeten Meßgeräte dargestellt. Die Meßzelle beinhaltet die Platine mit den Koppelspulen und die Schaltung für die Impedanzanpassung. Die ganze Meßzelle wird mit Hilfe eines Peltierelementes temperiert. Im Boden der Meßzelle ist ein PT100 Temperaturfühler integriert, der die Temperatur der Meßzelle für die externe Regelelektronik, (Eurotherm 2416, Eurotherm GmbH Limburg) zur

Parameter	Chrom	Gold
Target	Cr	Au
Sputterleistung	75 W	200 W
Sputterposition	Kühlposition (RT)	Kühlposition (RT)
Target-Substrat-Abstand	5 cm	5 cm
Gashaushalt	Ar	Ar
Gegenfeld	nein	nein
Etching	3 min bei 500 W	-
Aufwachsrate	100 nm/h	280 nm/h

Tabelle 5.4: *Prozeßparameter für die Chrom-Gold-Schicht.*

Steuerung des Peltierelementes ermittelt. Die Meßzellentemperatur wird auf 20°C geregelt. Die am Deckel der Meßzelle angebrachte Naßzelle begrenzt das Raumvolumen, so wird ein Verdunsten der Meßflüssigkeit (Tropfen mit 16 μl) verhindert. Um Temperaturschwankungen möglichst niedrig zu halten ist der Aufbau mit einer Isolierschicht umgeben. Die zu untersuchenden Flüssigkeiten werden ebenfalls der Temperatur der Meßzelle angeglichen. Die relativen Pasenänderung, sowie die Dämpfung der Oberflächenwelle werden durch den Netzwerkanalysator HP 8752 C gemessen. Die Temperatur der Naßzelle wird durch einen integrierten PT100-Dunnfilmthermometer ermittelt, der an ein Keithley 19 5A Digitalmultimeter angeschlossen ist. Für die Steuerung der Meßgeräte wurde in LabView eine Software entwickelt, die es ermöglicht, sämtliche Parameter online am Rechner zu verfolgen.

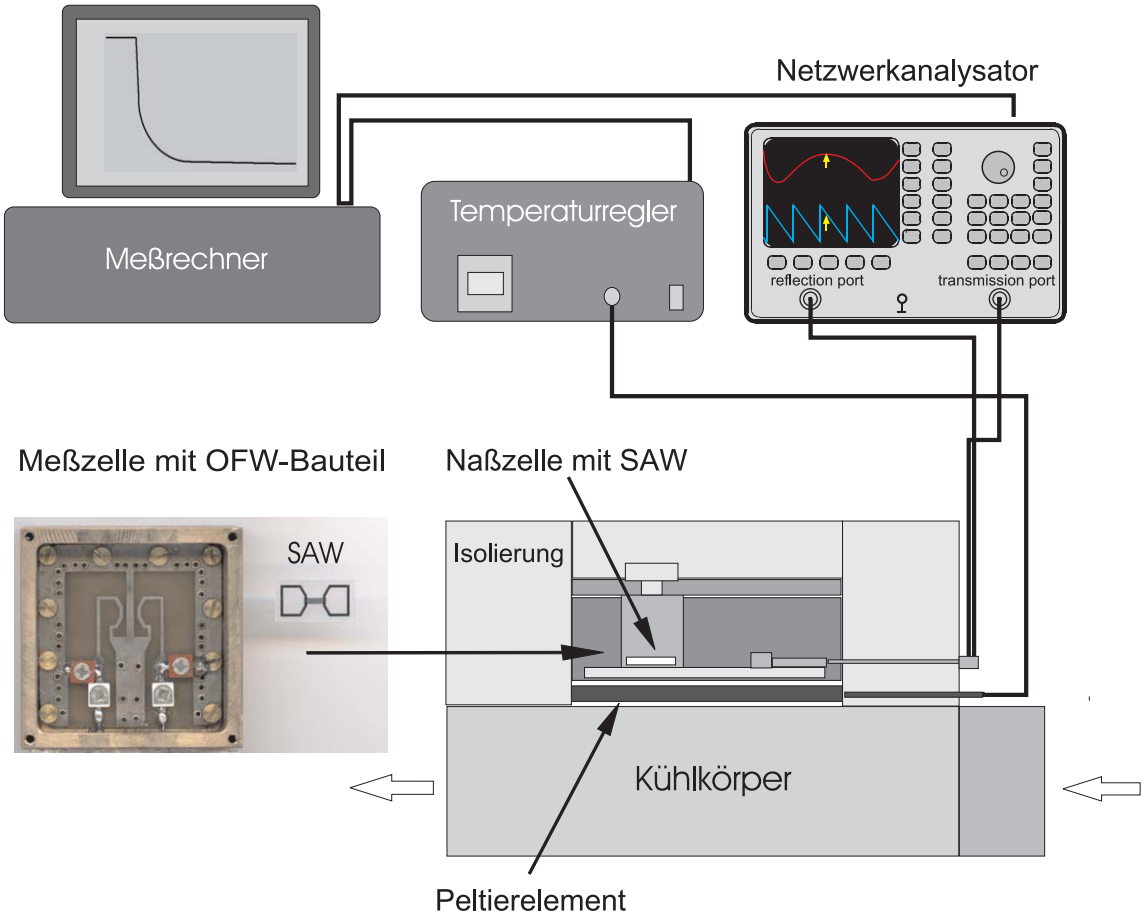

Abbildung 5.9: *Illustration des Meßaufbaues: Die Meßzelle mit dem OFW-Bauteil wird mit Hilfe einer externen Regelung auf konstanter Temperatur gehalten. Durch die Naßzelle wird das Raumvolumen begrenzt, so daß ein Verdunsten der Meßflüssigkeiten vermieden wird. Die Meßdatenerfassung erfolgt mit einem Netzwerkanalysator.*

6. Biologische Grundlagen

Da wir von einer Vielzahl von krank-machenden Stoffen, sogenannten Pathogenen umgeben sind, wird es immer wichtiger, die Auswirkungen dieser Stoffe auf den menschlichen Organismus zu bestimmen und nachzuweisen. Eine Vorgehensweise zur Bestimmung der jeweiligen Art der Erkrankung besteht darin, daß körperfremde Erreger direkt oder indirekt in Serum oder Blut nachgewiesen werden. Für diesen Einsatz wurde der hier entwickelte Sensor konzipiert.

6.1 Aufbau und Struktur des Immunoglobulinmolekül

Unser Immunsystem bildet ein effektives Abwehrsystem gegenüber Fremdstoffen, es erkennt diese und produziert zu ihrer Abwehr spezifische Immunoglobuline (Ig), die auch als Antikörper (Ak) bezeichnet werden. Moleküle, gegen welche Antikörper gebildet werden, heißen Antigene (Ag). Die Antikörper verbinden sich an ihrem eine Ende mit dem Antigen und am anderen Ende docken sie an eine bestimmte Körperzelle an, die die Antigene unschädlich macht.
Die Grundstruktur des Antikörpermoleküls wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt und ist **Y**-Förmig. Sie setzt sich jeweils aus einer Einheit von zwei identischen leichten Polypeptidketten und zwei identischen schweren Polypeptidketten zusammen, die untereinander durch Disulfidbrücken verbunden sind (Abbildung 6.1 links). Die Grundstruktur der Antikörper läßt sich in zwei Teilbereiche unterteilen, zum einen in den konstanten (Fc)-Bereich und zum anderen in den variablen (Fab)-Bereich. Die genaue Stelle an der der Antikörper mit dem (Fab)-Bereich an das Antigen ankoppelt, wird als Antigendeterminante oder Epitop bezeichnet. Das Immunsystem erzeugt eine riesige Anzahl verschiedener Rezeptorproteine, deren variable Struktur es ihnen ermöglicht, alle möglichen Pathogene als fremd zu erkennen und zu binden, man schätzt etwa 18 Milliarden. Die Grundstruktur des Antikörpers besitzt zwei Bindungstellen, es können so zwei identische Epitope gleichzeitig gebunden werden. Wenn die Epitope, welche gebunden sind, auf mehreren Antigenen liegen, dann werden diese kreuzvernetzt. Voraussetzung hierfür ist, daß die Epitope genügend nahe beisammenliegen, so daß die Flexibilität der Hinge- oder Scharnierregion des Antikörpers dafür ausreicht. Es entsteht ein Netzwerk, das in einer Lösung bei einer bestimmten Konzentration sichtbar ausfällt. Diese Präzipitation ist die Basis vieler qualitativer und quantitativer immunologischer Meßmethoden wie z.B. die Bestimmung der Antikörperkonzentration nach der Heidelberger'schen Titrationsmethode.

Es gibt fünf verschiedene Arten von Immunoglobulinen, die sich nach ihrem Wirkungsort und nach ihrer Funktion unterteilen lassen.

- **IgG** befindet sich überwiegend im Blut, es ist besonders wirksam bei bakteriellen Infektionen.

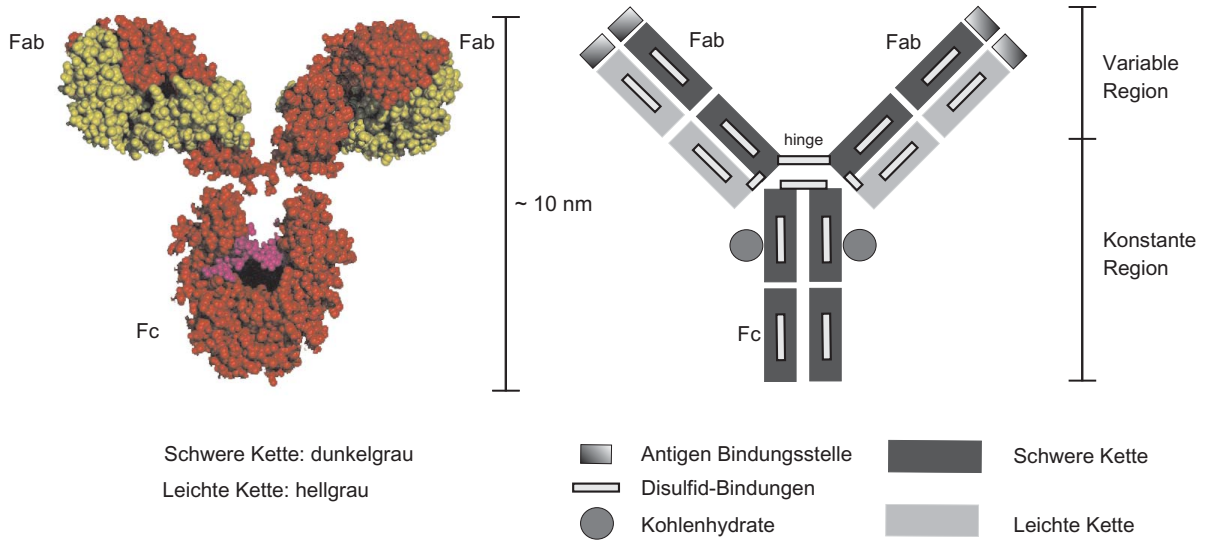

Abbildung 6.1: ***Rechts****: Prinzipdarstellung des Aufbaues eines Antiköpermoleküls am Beispiel von IgG. Der Antikörper besitzt jeweils zwei identische leichte- und schwere Polypeptidketten. Diese sind über Disulfid-Brücken miteinander verbunden. Der Fc-Bereich ist konstant, die beiden Fab-Bereiche sind variabel und können spezifisch Antigene binden.* ***Links****: Im Vergleich eine realistischere Darstellung nach [8].*

- **IgM** ist besonders bei Infektionen wirksam und wird beim Eindringen eines Fremdkörpers zeitlich als erstes aktiv.

- **IgA** befindet sich im Blut aber auch Speichel, Magen- und Darmsaft. IgA dient zur Abwehr von Fremdkörpern an den Eintrittspforten des Körpers.

- **IgE** ist bei Parasitenbefall wirksam und spielt bei allergischen Reaktionen (Histaminfreisetzung) eine zentrale Rolle.

- **IgD** Die genaue Funktion dieses Antikörpers ist noch nicht geklärt.

Jede Klasse der Antikörper besitzt einen charakteristischen Typ der schweren Kette mit einem Molekulargewicht von 55-77 kDa. Die kleinere, leichte Kette hat ein Molekulargewicht von 25 kDa und ist bei allen Klassen von Immunoglobulinen gleich. Man unterteilt, bei Variation in der Struktur der schweren Kette innerhalb einer Klasse, diese in Immunoglobulin-Subklassen. Bei menschlichem IgG sind vier Subklassen bekannt und bei IgA sind es zwei. Bei anderen Klassen wurden noch keine Subklassen eindeutig identifiziert.

Die einzelnen Konzentrationen der Antikörper im Blut und Serum sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Es fällt die sehr hohe Konzentration von IgG und die sehr nidrige Konzentration von IgE auf.

Immunoglobulin	IgG1	IgG2	IgG3	IgG4	IgM	IgA1	IgA2	sigA	IgD	IgE
Schwere Kette	$\gamma 1$	$\gamma 2$	$\gamma 3$	$\gamma 4$	μ	$\alpha 1$	$\alpha 2$	$\alpha 1\ \alpha 2$	δ	ε
Mittlere Serumkonzentration [g/l]	9	3	1	0.5	1.5	3	0.5	0.05	0.03	5.10^{-5}
Mol.Gewicht x 10^3	146	146	170	146	970	160	160	385	184	188

Tabelle 6.1: *Konzentrationen der Antikörper im Blut.*

Die Antikörper-Synthese findet u.a. in den sogenannten B-Lymphocyten statt, die zusammen mit den T-Zellen ein wesentlicher Bestandteil der Immunabwehr darstellen. Die B-Zellen präsentieren auf ihrer Oberfläche IgD oder momomeres IgM. Koppelt nun ein Antigen an die Antikörper spezifisch an, so wird die Zelle aktiviert und meist zuerst IgM sezenieren (absondern), welches die gleiche spezifische Fab-Region besitzt, wie die auf der Oberfläche präsentierten Antikörper. Die aktivierte B-Zelle vermehrt sich und ein Teil der B-Zellen wandelt sich in Plasmazellen um. Diese produzieren Antikörper, die immer die gleiche Fab-Region aufweisen. Die gebundenen Fremdkörper werden dann von Freßzellen aufgenommen. Somit ist eine effektive Bekämpfung der Fremdkörper gewährleistet.

6.2 Gewinnung von Antikörpern

Die für diese Arbeit notwendigen Antikörper werden dadurch gewonnen, daß man einem Wirtstier (z.B. Kaninchen) ein bestimmtes Antigen (z.B. aus der Ziege) mehrmals über einen längeren Zeitraum injiziert. Das Wirtstier entwickelt gegen dieses Antigen spezifische Antikörper (″Kaninchen gegen Ziege″), diese werden dann aus dem Serum entnommen und isoliert. Die so gewonnenen Antikörper sind polyklonal das bedeutet, daß sie an unterschiedliche Epitope (Bindungsstellen) an demselben Antigen binden können. Hingegen können monoklonale Antikörper nur an ein Epitop des Antigen ankoppeln. Sie sind aber nicht so ohne weiteres herstellbar, da diese nach Köhler und Milstein [18] nur durch Verschmelzung von Zellen (B-Lymphocyten mit Plasmopytoma-Zellen) erzeugt werden können. Dabei übernimmt die fusionierte Zelle die Eigenschaft der Krebszelle, unbegrenzt zu wuchern und der B-Zelle Antikörper zu produzieren. In dieser Arbeit werden aus Kostengründen polyklonale Antikörper verwendet. In der Klinik gewannen monoklonale Antikörper vor allem durch ihren Einsatz in der Diagnostik und Therapie von Tumoren an

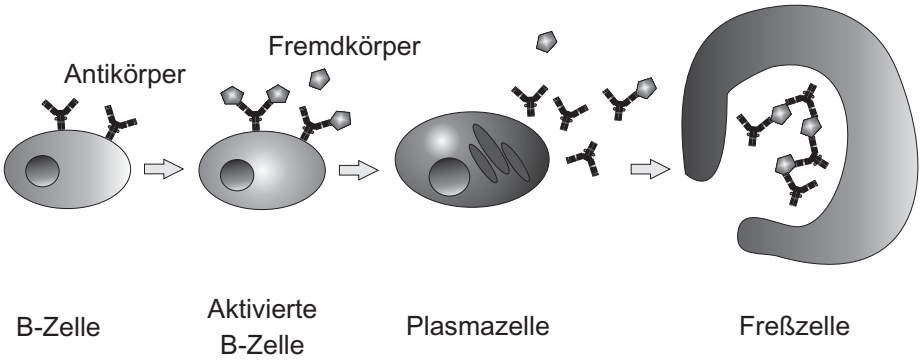

Abbildung 6.2: *Vereinfachte Darstellung der Antikörper-Synthese: Die B-Zelle präsentiert auf ihrer Oberfläche Antikörper (IgD,monomeres IgM), bei Ankopplung eines Antigens wird die Zelle aktiviert und beginnt sich zu vermehren. Ein Teil der B-Zellen wandelt sich in Plasmazellen um, die dann Antikörper produzieren, die die gleiche Fab-Region aufweisen wie die zuvor auf der Oberfläche präsentierten Antikörper. Die so erzeugten Antikörper binden die Fremdkörper und werden von Freßzellen aufgenommen.*

Bedeutung [31]. Es wird vor allem daran geforscht, diese in der Krebs-Therapie einzusetzen. Desweiteren werden Versuche unternommen, spezifische Antikörper auch gegen die HIV-Erkrankung einzusetzen um dadurch einen Impfstoff zu erhalten [7].

6.3 Antigen-Antikörper Reaktion

Die Antigen-Antikörper-Bindung ist im hohen Grade spezifisch, da sie auf dem Schlüssel-Schloßprinzip basiert. Dies bedeutet, daß Atomgruppen einander genau an den entsprechenden Stellen des Antigens und des Antikörpers gegenüberstehen müssen. Oder mit anderen Worten gesagt, die Form des Bindungsortes auf dem Antikörper muss genau zum Antigen passen. Ist dies nicht der Fall, treten sterische Abstoßungskräfte auf und es kann keine Bindung stattfinden. Die dabei auftretenden Bindungskräften basieren auf:

- Wasserstoffbrückenbindung
- Elektrostatische Kräfte
- Van der Waals-Kräfte

Da die Bindungen reversibel sein müssen, können diese nicht kovalent sein. Einzeln sind die oben genannten Bindungsarten relativ schwach. In der Summe der sehr großen Anzahl an Bindungsstellen zwischen Epitop und Paratop sind sie trotzdem sehr stark.

7. Die Immobilisierungs-Chemie

Im vorangegangenen Kapitel wurde der Aufbau der Antikörper und ihre Bindungsweise beschrieben. Aufgrund dieser Eigenschaften sind Antikörper für die Biosensorik hervorragend geeignet. Zur Charakterisierung des hier entwickelten Sensors werden zwei unterschiedliche Antikörper benutzt, die spezifisch miteinander binden.
Zum Nachweis von Antigenen oder spezifischen Antikörpern in Serum oder Blut ist es in der OFW-Sensorik notwendig, einen Reaktionspartner fest auf der Oberfläche des Sensors zu fixieren. Von zentraler Bedeutung ist es dabei, eine Immobilisierungs-Methode zu finden, die folgenden Anforderungen genügt:

- Eine möglichst hohe Packungsdichte und Belegung der immobilisierten Antikörper.
- Chemisch stabil bei Flüssigkeitsbelegung (Pufferlösung, Serum, Blut).
- Es ist besonders wichtig, daß eine Ankopplung oder Anlagerung von unspezifischen Bestandteilen wie z.B. Zellen, unspezifische Antikörper, wie sie im Blut oder Serum enthalten sind, verhindert wird.
- Einfach in der Herstellung.

In den vergangenen Jahren sind viele Anstrengungen unternommen worden, um eine geeignete Oberflächenmodifikation zu finden, die die oben aufgeführten Forderungen erfüllt. Eine ausführliche Abhandlung dieser Methoden wird im Buch von G. Hermanson [17] beschrieben. Eine chemische Oberflächenmodifikation die eine geringe unspezifische Ankopplung aufweist wurde durch J. Piehler [35] beschrieben. Hierbei wurde das Polysacharid Dextran in einem speziellen Verfahren in Amino-Dextran umgewandelt.

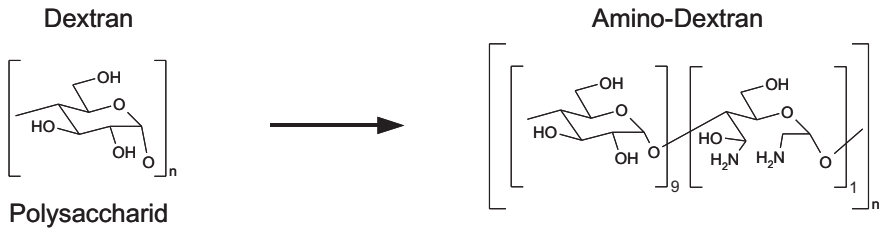

Abbildung 7.1: *Struktur des Polysacharids Dextran, das in einem speziellen Verfahren nach Piehler [35] in Aminodextran umgewandelt wird.*

Mit Amino-Dextran sind 3D-Strukturen möglich, so daß eine höhere Beladungsmenge erzielt werden kann. Allerdings ist das Ausgangsmaterial sehr teuer und die Umwandlung in Aminodextran sehr aufwendig.
Im Rahmen dieser Arbeit wurden sehr viele Ankopplungsmethoden auf ihre Eignung untersucht, allerdings soll hier, der Übersicht wegen, nur auf die Methoden näher eingegangen werden, die die oben aufgeführten Anforderungen am besten erfüllen.

7.1 Die Ankopplungsmethode mit Polyvinylamin (PVAm)

Polyvinylamin findet seine industrielle Anwendung in der Papierveredelung, dort wird es eingesetzt um die Reißfestigkeit von Papier zu erhöhen [20]. Im großtechnischen Maßstab wird es in Ludwigshafen von der Firma BASF AG hergestellt und ist somit leicht verfügbar. Ausgangssubstanz für die Herstellung von PVAm ist Vinylformamid (VFA), dieses wird polymerisiert und anschließend hydrolysiert. Durch Variation des Hydrolysegrades der Formamidgruppen mittels HCl oder NaOH ist es möglich, die kationische Ladungsdichte des resultierenden PVAm's zu variieren. Es ist also möglich, PVAm herzustellen, das bei konstanter Kettenlänge eine unterschiedliche Anzahl reaktiver Gruppen (NH_2) besitzt. Um eine möglichst hohe Packungsdichte der immobilisierten Antikörper zu erreichen, werden in dieser Arbeit PVAm's eingesetzt, die vollständig hydrolysiert sind. Die primären Aminogruppen werden ebenso zur Quervernetzung des Polymers und somit zu dessen Fixierung auf der Oberfläche des Sensors eingesetzt. In Abbildung 7.2 sind die notwendigen Schritte zur Synthese von PVAm dargestellt.

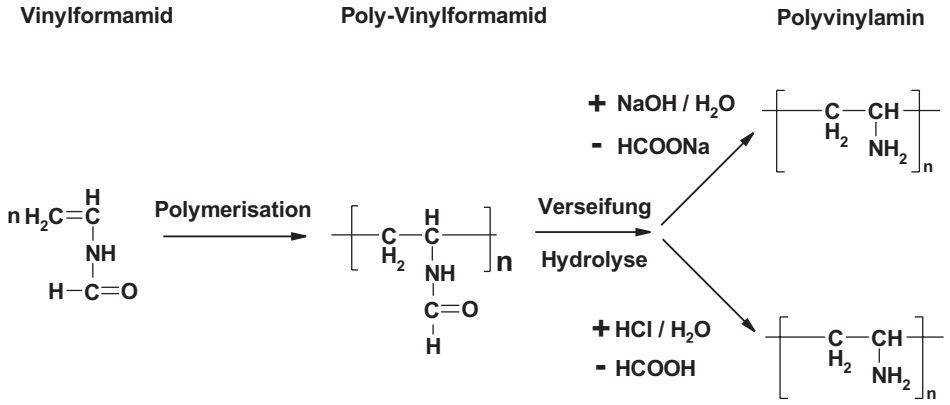

Abbildung 7.2: *Synthese von PVAm ausgehend von VFA.*

PVAm liegt aufgrund seiner primären Amine an der Seitengruppe in sauren Medien protoniert vor und ist deshalb zu den kationischen Polyelektrolyten zu zählen. Es zeigt ein ausgezeichnetes Adhäsionsverhalten zu Glas [36] und Metalloberflächen, aber auch zu negativ geladenen Zellulose-Oberflächen [42][43]. Die physiologische Unbedenklichkeit und Biokompatibilität von PVAm ist ausschlaggebend für dessen Anwendung als Trägermaterial für Antikörper oder andere biologisch aktive Komponenten.

Polymer	**PVAm-Anteil** [%]	**Natriumformiat** [%]	**Natriumbisulfit** [%]	**Phosphat** [%]
Lupamin 5095 SF	26	**< 1**	0.3	0.1
Luredur VS	12	10	0.3	0.1
Catiofast VFH	12	10	0.3	0.1
Polymin PR 8182	5	1	0.3	0.05

Tabelle 7.1: *Inhaltstoffe der verwendeten PVAm-Sorten. Die Proben können auch Bisulfit-Addukte vom Acetaldehyd enthalten.*

In Tabelle 7.1 sind die Inhaltsstoffe der in dieser Arbeit verwendeten PVAm-Sorten aufgeführt.
Nach mehreren Versuchen ist festzustellen, daß für die Ankopplung der Antikörper auf der Bauteiloberfläche Lupamin 5095 SF am besten geeignet ist. Es weist den geringsten Anteil an Natriumformiat (NaCOOH) auf. Da die Konformation der Polyelektrolyte von der Ionenstärke der Lösung stark abhängig ist, liegt es in gestreckter Form vor.
Eine zu hohe Salzkonzentration in der Lösung kann dazu führen, daß eine Anlagerung des Polymers an der Bauteiloberfläche nicht stattfindet oder daß sich die bereits angelagerten Moleküle wieder ablösen. [49]. In Abbildung 7.3 ist die Abhängigkeit der Konformationsänderungen bei schwachen Polyelektrolyten von dem PH-Wert der Lösung, sowie bei starken Polyelektrolyten von der Fremdsalzkonzentration, dargestellt. Die hier verwendeten Polymere sind voll hydrolysiert und können deshalb zu den starken Polyelektrolyten gezählt werden.

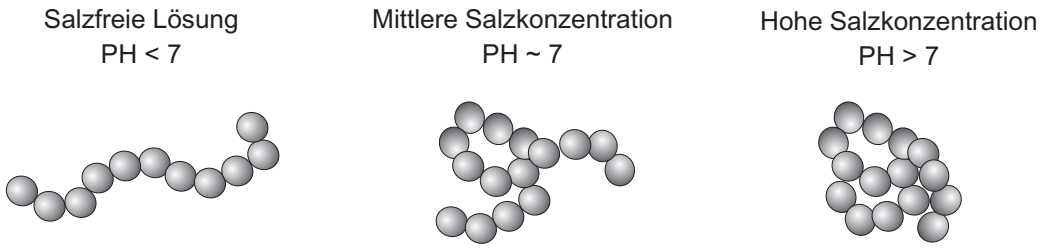

Abbildung 7.3: *Konformationenänderungen eines schwachen, kationischen Polyelektrolytmoleküls bei Änderung des pH-Wertes. Und bei starken Polyelektrolyten, mit zunehmender Fremdsalzkonzentration in der Lösung [49].*

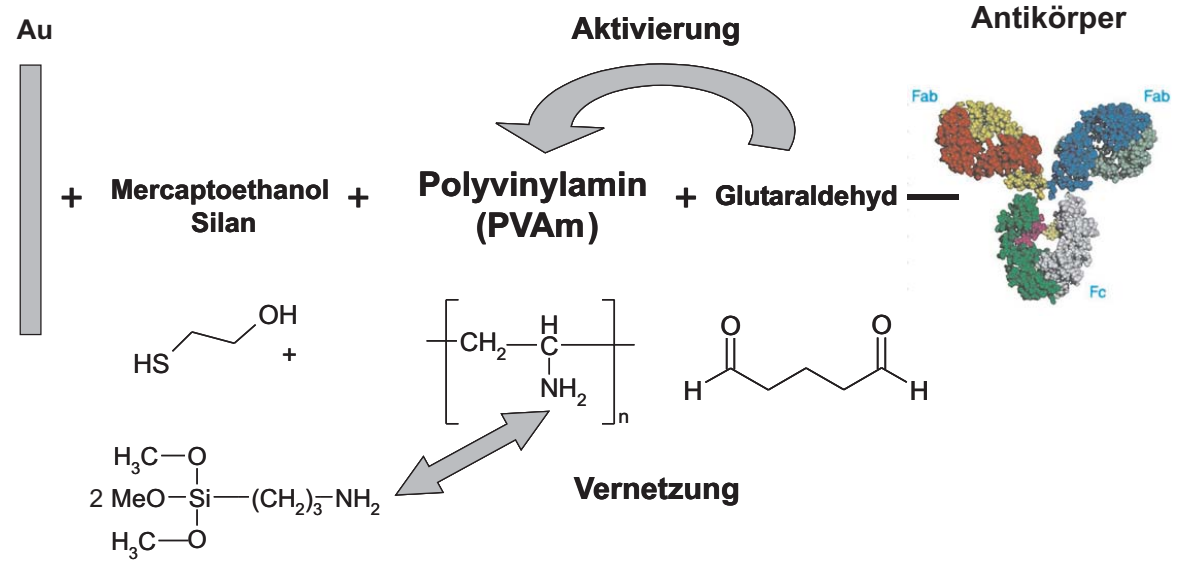

Abbildung 7.4: *Chemische Immobilisierungs-Methode der Antikörper auf der Sensoroberfläche unter Verwendung von Polyvinylamin (PVAm).*

In Abbildung 7.4 ist der chemische Prozeßablauf für die Immobilisierung der Antikörper auf der sensitiven Gold-Laufstrecke (siehe Abbildung 5.7, Kapitel 5.3) des Sensors dargestellt. Im ersten Schritt wird Mercaptoethanol an die Gold-Oberfläche angekoppelt. Hierbei wird die starke Affinität der SH-Gruppen zu Gold ausgenutzt. Unter Abspaltung von Methanol und Dimethylether wird die Oberfläche silanisiert. Als nächstes erfolgt die Ankopplung des Polymers, dabei wird das starke Adhäsionsverhalten von PVAm zu negativ geladenen Oberflächen ausgenutzt. Die Aktivierung der NH_2-Gruppen mit Glutaraldehyd bei gleichzeitiger Vernetzung des PVAm's ermöglicht es, einerseits die Antikörper zu binden und andererseits das PVAm fest auf der Oberfläche zu fixieren. Die reaktive Gruppe des Glutaraldehyds koppelt dabei an die NH_2-Gruppe des Antikörpers.
In Tabelle 7.2 sind die einzelnen notwendigen Prozeßparameter für diesen Immobilisierungs-Prozeß aufgeführt.
PVAm als Immobilisierungs-Polymer besitzt den Vorteil, daß es aufgrund seiner vielen reaktiven NH_2-Gruppen vielseitig eingesetzt werden kann. So ist es möglich, PVAm mit den herkömmlichen Immobilisierungs-Methoden zu kombinieren und diese so zu verbessern. Die oben vorgestellte Immobilisierungs-Methode bindet den Antikörper unspezifisch an seinen NH_2-Gruppen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb eine weitere Immobilisierungs-Methode entwickelt, die die spezifischen SH-Gruppen der Antikörper zur chemischen Ankopplung nutzt. In Abbildung 7.5 sind die dafür notwendigen Reaktionsschritte illustriert. Bei dieser Methode wird der Antikörper an den Disulfidbindungen gespalten, man erhält damit einzelne Fab-Anteile mit den reaktiven SH-Gruppe am unteren Ende. Eine spezifische Bindung des Antikörperanteils erfolgt dann mit dem Reagenz EMCS (siehe Abbildung 7.5). Ein Vergleich der beiden Methoden ergab, daß die unspezifische Methode und die spezifische Methode gleichwertig sind. Da die spezifische Methode im Herstellungspro-

Prozeßschritt	**Medium/Gerät**	**Parameter**	**Dauer**	**Bemerkungen**
Reinigung der Bauteile	in absolutem Ethanol	-	1 min	mit N_2 abblasen
Mercaptoethanol	Mercaptoethanol Sigma-Aldrich Art.Nr.: M6250	0.8 % in absolutem Ethanol	1h	Lösung neu ansetzen
Silanisieren	(3Aminopropyl)trimethoxysilane Sigma-Aldrich Art.Nr.: 09326	1,7 % in absolutem Ethanol	1.5 h	Lösung neu ansetzen, Trocknen mit N_2
Wärmebehandlung	Umluftofen	60 °C	1 h	in N_2-Atmosphäre
PVAm	Polyvinylamin BASF Lupamin 5095 SF	1 % in Reinstwasser	18 h	lagern, Trocknen mit N_2
Wärmebehandlung	Umluftofen	60 °C	4 h	in N_2-Atmosphäre
Aktivieren und Vernetzen	Glutaraldehyd SERVA Ekectrophoresis GmbH Art.Nr.: 230116	-	18 h	in Exikator dem Dampf aussetzen

Tabelle 7.2: *Prozeß für die Immobilisierung von Antikörpern unter Verwendung des Polymers PVAm.*

zeß jedoch sehr aufwendig ist, wird im folgenden die unspezifische Ankopplungsmethode verwendet.
In Kapitel 8 wird gezeigt, daß eine unspezifische Ankopplung von Fremd-Antikörpern mit dieser Immobilisierungs-Methode verhindert wird. Auch Messungen mit Vollblut sind möglich, da die im Blut enthaltene Fremdproteine und Zellen keine unspezifische Ankopplung an der Sensor-Oberfläche zeigen. Mit PVAm sind die oben aufgeführten Anforderungen an eine chemische Immobilisierungs-Methode erfüllt.

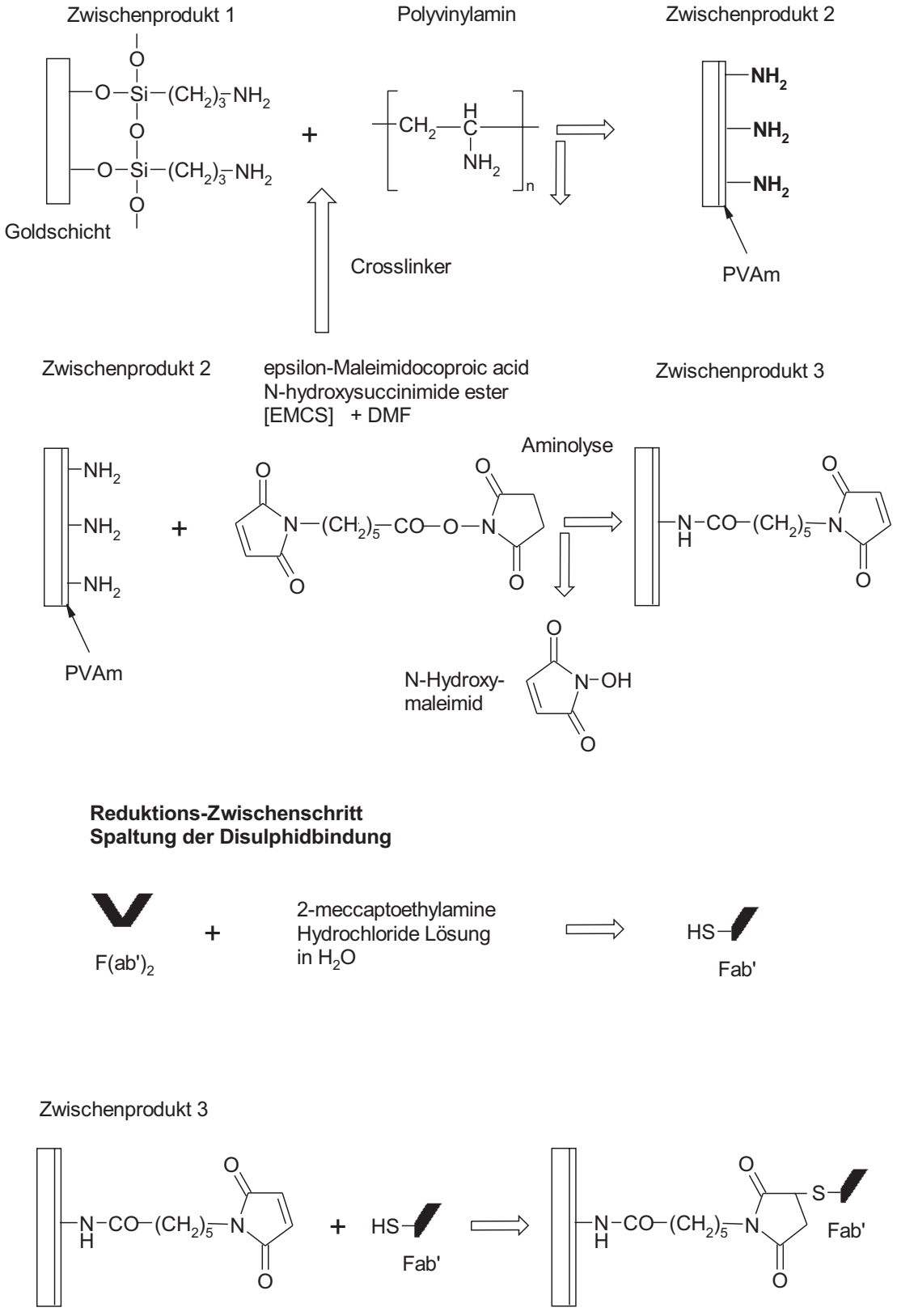

Abbildung 7.5: *Immobilisierungs-Methode für die Ankopplung der Antikörper auf der Sensoroberfläche unter Verwendung der spezifischen SH-Gruppe.*

8. Meßergebnisse

Für die Charakterisierung des Sensors werden die in der folgenden Tabelle aufgeführten Substanzen verwendet. Auf der Sensoroberfläche werden Antikörper immobilisiert, die gegen Kaninchen gerichtet sind und somit mit dem spezifischen Antikörper (Kaninchen gegen Pferd) eine Bindung eingehen. Um zu klären, ob eine eventuelle unspezifische Ankopplung vorliegt, wird ein Antikörper verwendet, der zwar in der gleichen Konzentration und Art wie die zuvor genannten Antikörper vorliegt, aber mit keinem von diesen eine spezifische Bindung eingehen kann. Als erster Schritt für die Messungen mit Vollblut wurde Fibrinogen als unspezifisches Kopplungsreagenz verwendet. Fibrinogen ist ein Protein, das an der Blutgerinnung beteiligt ist.

Reagenz	**Typ**	**Hersteller**	**Bemerkungen**
Gesamt IgG (H+L)	Ziege gegen **Kaninchen** unkonj.	Dinova GmbH Art.Nr. 111-005-003	erster Antikörper
Gesamt IgG (H+L)	**Kaninchen** gegen Pferd unkonj.	Dinova GmbH Art.Nr. 308-005-003	spezifischer Antikörper
Gesamt IgG (H+L)	Ziege gegen Maus unkonj.	Dinova GmbH Art.Nr. 115-005-003	unspezifischer Antikörper
Gesamt IgG (H+L)	**Kaninchen** gegen Pferd FITC	Dinova GmbH Art.Nr. 308-095-003	spezifischer Antikörper, Fluoreszenz markiert
Gesamt IgG (H+L)	Ziege gegen Maus FITC	Dinova GmbH Art.Nr. 115-095-003	unspezifischer Antikörper, Fluoreszenz markiert
Fibrinogen	Plasma (Mensch)	Sigma-Aldrich GmbH Art.Nr.: F4883	u.a. für die Blutgerinnung verantwortlich
Normalserum	Mensch	Dinova GmbH Art.Nr.: 009-000-001	Serum ohne IgG

Tabelle 8.1: *Zur Sensor-Charakterisierung verwendete biologische Komponenten.*

Bei den hier gezeigten Messungen wird zur Stabilisierung des Sensors ein Tropfen Pufferlösung (PBS) von 8 μl auf die sensitive Laufsrecke gegeben, anschließend erfolgt dann die Zugabe der Meßlösung (8 μl).

8.1 Untersuchungen zur Charakterisierung der Immobilisierungs-Prozesse

Im vorherigen Kapitel wurde die Immobilisierungs-Methode beschrieben, mit der die Antikörper auf der Sensor-Oberfläche gebunden werden. Zur Entwicklung und Funktionskontrolle der dafür notwendigen Prozeßschritte wurden diese durch Infrarot-spektroskopische Untersuchungen charakterisiert. Dafür werden Glassubstrate mit einer 120 nm dicken Chrom-Gold-Schicht beschichtet, deren Eigenschaft mit der sensitiven Schicht des OFW-Bauteils vergleichbar ist. Die IR-Absorption der einzelnen chemischen Reagenzien werden in Reflexion unter einem Einfallswinkel von 85° aufgenommen. Abbildung 8.1 zeigt die mit einem P-Polarisator aufgenommenen IR-Spektren, es sind jeweils zwei Einzel-Messungen des gleichen chemischen Präpartionsschrittes zusammengefaßt. Um eine Beeinträchtigung der Messungen durch die Absorptionsbanden des Wassers zu vermeiden, werden die Messungen im Vakuum bei $5{\cdot}10^{-4}$ mbar durchgeführt.
Bei den mit PVAm behandelten Bauteilen ist die breite Absorptionsbande der reaktiven R-NH_2-Gruppen zu erkennen. Auch die gleichzeitge Zunahme der R-CH_2-Bande ist auf die Ankopplung von PVAm an die Bauteiloberfläche zurückzuführen. Die Aktivierung des PVAm erfolgt mit Glutaraldehyd, das Maximum der Absorptionsbande liegt bei 1720 cm^{-1} und ist den R-CHO-Gruppen zuzuordnen, an die die Antikörper gebunden werden. Durch die Ankopplung von Glutaraldehyd erhöht sich ebenso die Absorption der R-CH_2-Bande.

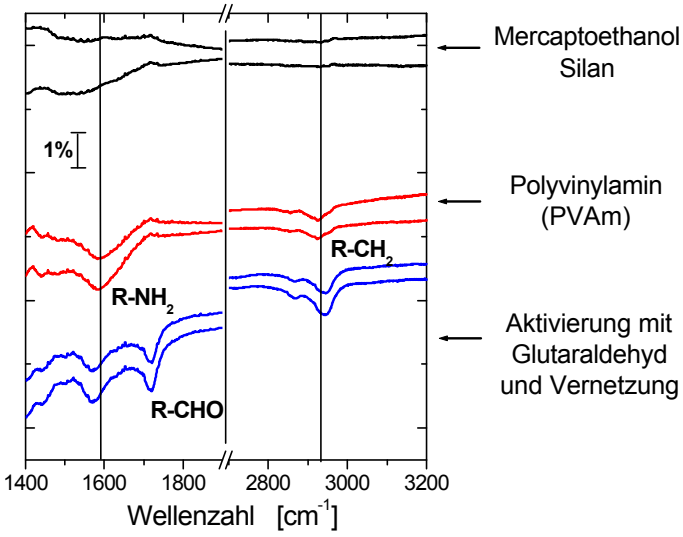

Abbildung 8.1: *IR-Messung der chemischen Immobilisierungs-Schritte für die Ankopplung der Antikörper auf der Laufstrecke des OFW-Sensor. Es sind jeweils zwei Einzel-Messungen des gleichen chemischen Präparationsschrittes zusammengefaßt. Bei der PVAm-Praparation ist eine breite Absorpionsbande der R-NH_2-Gruppe und eine Zunahme der R-CH_2-Bande zu erkennen. Bei Aktivierung mit Glutaraldehyd ist die Absroptionsbande der R-CHO-Gruppe, an die der Antikörper bindet, deutlich zu erkennen. Aufgrund der Ankopplung von Glutaraldehyd erhöht sich zusätzlich die Absorptionsbande der R-CH_2-Gruppen.*

In Abbildung 8.2 ist die Antwort eines Oberflächenwellensensors auf die Ankopplung des ersten Antikörpers (Ziege gegen Kaninchen) auf der zuvor behandelteten Oberfläche dargestellt. Um eine möglichst hohe Beladungsdichte zu erreichen wird eine hohe Antikörper-Konzentration von 1.2 g/l verwendet. Nach 15 min ist die Immobilisierung abgeschlossen und der Sensor zeigt nur noch geringes Driftverhalten.

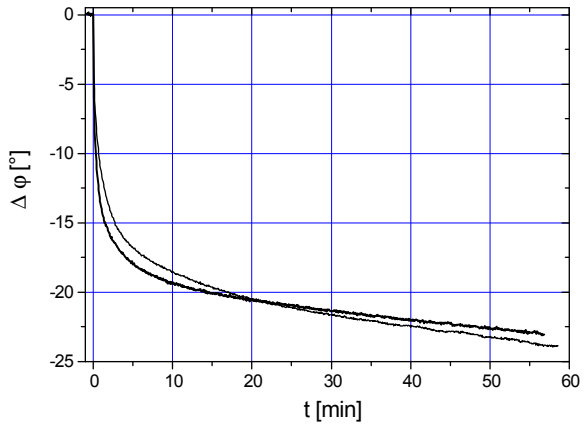

Abbildung 8.2: *Zwei Einzelmessungen der Immobilisierung des ersten Antikörpers mit einer Konzentration von 1.2 g/l. Die OFW-Bauteile wurden nach dem im Kapitel 7.1 beschriebenen Verfahren vorbehandelt. Nach etwa 15 min ist die Immobilisierung abgeschlossen, danach wird die relative Phasenänderung nur noch von der Sensordrift bestimmt.*

8.2 Untersuchung der unspezifischen Bindung

Eine der wichtigsten Forderungen an die Sensorentwicklung ist es, daß keine Fremdstoffe wie z.B. Fremdantikörper unspezifisch an der Sensoroberfläche binden können. Die Entwicklung der Immobilisierungs-Chemie konzentrierte sich deshalb darauf, eine Methode zu finden, die diese Forderung erfüllt.
Nach der Immobilisierung des ersten Antikörpers wird eine unspezifische Antikörperlösung (siehe Tabelle 8.1) mit einer Konzentration von 1.2 g/l auf den Sensor gegeben. Mit einem weiteren Sensor erfolgt die Messung mit Fibrinogen. Fibrinogen kommt im Blut in einer Höchstkonzentration von 4 g/l vor und ist ein wichtiger Bestandteil des Gerinnungsprozeßes. Im Hinblick auf Messungen mit Vollblut ist zu klären ob eine unspezifische Ankopplung von Fibrinogen stattfindet. Als Vergleich zur unspezifischen Ankopplung, wird der in Tabelle 8.1 aufgeführte spezifische Antikörper für eine weitere Messung verwendet. In Abbildung 8.3 ist das Sensorsignal der einzelnen Messungen dargestellt. Die anfänglichen drei Grad relativer Phasenänderung sind auf den Temperaturunterschied der Meßflüssigkeit zu der zuvor aufgetragennen Pufferlösung zurückzuführen. Eine zusätzliche Temperaturstabilisierung der Meßflüssigkeiten konnte diesen Einfluß in den Folgemessungen auf unter ein Grad reduzieren, siehe Abbildung 8.7.
Durch die in Kapitel 7.1 beschriebene Immobilisierungsmethode ist es gelungen, eine unspezifische Ankopplung von Fremdproteinen zu verhindern. In Abbildung 8.4 ist eine IR-Vergleichsmessung dargestellt, bei der mit Gold beschichtete Glassubstrate dem gleichen Immobilisierungs-Prozeß unterzogen wurden, wie die zuvor verwendeten OFW-Sensoren. Bei der spezifischen Reaktion sind deutlich die für Proteine typischen Absorptionsbanden der Amid I-Streckschwingung bei 1650 cm^{-1} und die der Amid II-Bande bei 1540 cm^{-1}

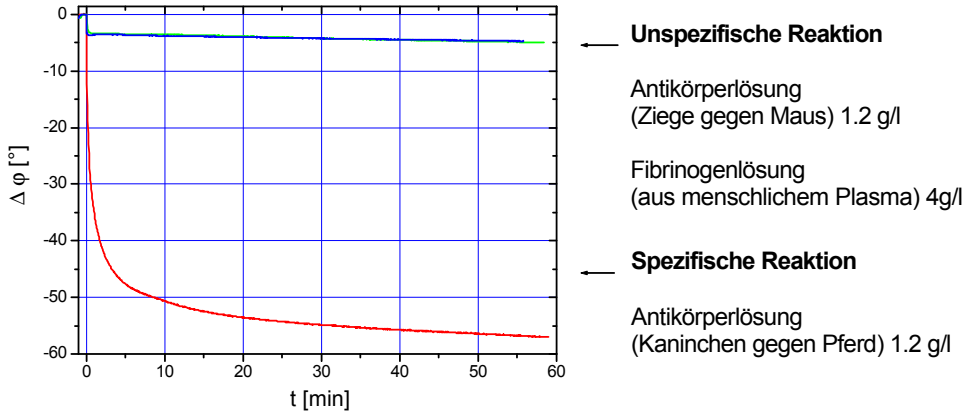

Abbildung 8.3: *Drei Einzelmessungen der Sensorreaktion von unspezifischen Antiköpern (siehe Tabelle 8.1) sowie von Fibrinogen, im Vergleich zur spezifischen Antikörper-Ankopplung.*

zu erkennen. Die geringe unspezifische Ankopplung ist hierbei auf die unterschiedlichen Präparationsschritte zurückzuführen. Während bei der OFW-Sensorik in Flüssigkeit gemessen wird, ist es für die IR-Messungen notwendig, die Bauteile zu trocknen, so können nach dem Spülvorgang noch geringe Reste unspezifischer Antikörper an der Oberfläche zurückbleiben.

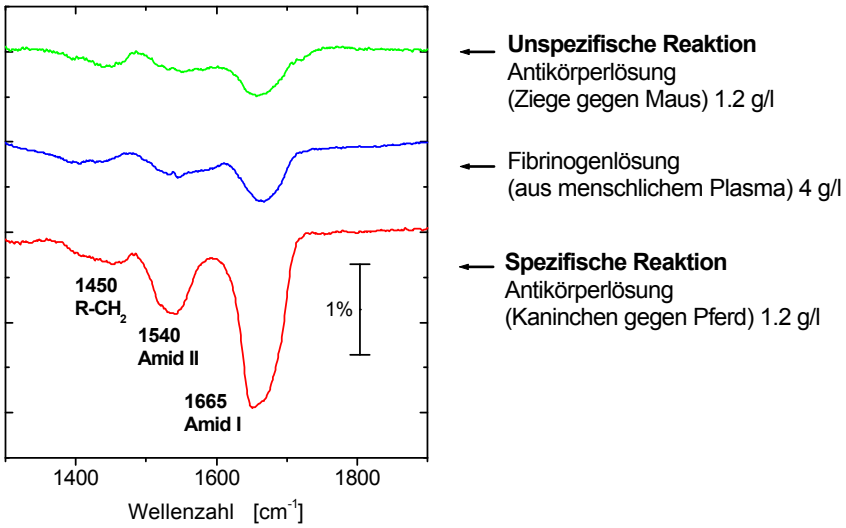

Abbildung 8.4: *IR-Messung für den Vergleich unspezifischer- und spezifischer Ankopplung, bezogen auf den zuvor immobilisierten Antikörper. Bei der spezifischen Reaktion sind die typischen Amid-Absorptionsbanden der Proteine zu erkennen. Die leichte unspezifische Ankopplung ist auf die Präparationsmethode zurückzuführen.*

Mit der Fluoreszenzmikroskopie ist es möglich, eine weitere Vergleichsmessung durchzuführen. Bei dieser Methode werden fluoreszenzmarkierte Antikörper verwendet, die im grünen Wellenlängenbereich angeregt werden können. Wie bei den vorangegangenen Messungen wird der erste (unmarkierte) Antikörper auf der Oberfläche immobilisiert. In Abbil-

dung 8.5 sind die Ergebnisse dieser Messung dargestellt. Wie in den vorangegangenen Messungen, so kann auch hier eine starke Ankopplung des spezifischen Antikörpers festgestellt werden, wohingegen eine Ankopplung des unspezifischen Antikörpers nicht festzustellen ist.

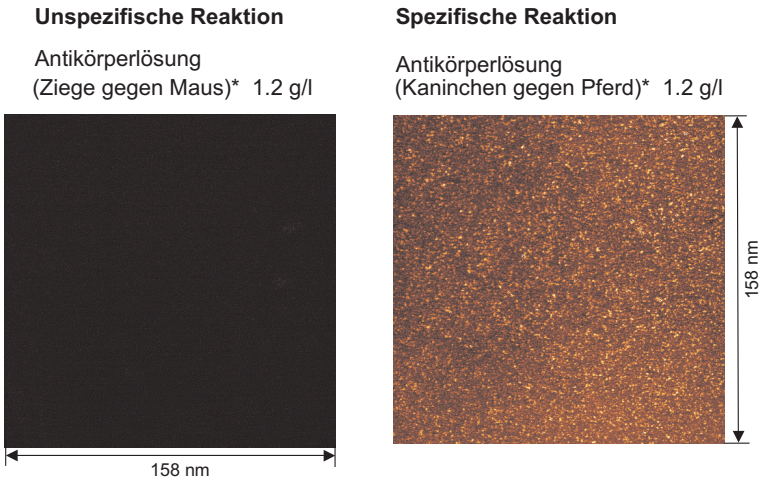

Abbildung 8.5: *Fluoreszenz-mikroskopische Untersuchung: (**links**) Eine Ankopplung des fluoreszenzmarkierten unspezifischen Antikörpers ist nicht zu erkennen, wohingegen der fluoreszenzmarkiete spezifische Antikörper an den immobilisierten (unmarkierten) Antikörper bindet (**rechts**).*

8.3 Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse

Um eine möglichst hohe Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse zu erreichen werden der Sensor wie auch die verwendeten Meßflüssigkeiten temperaturstabilisiert. Bei Zugabe der unspezifischen Meßflüssigkeit zu der auf dem Sensor befindlichen Pufferlösung ist so der anfängliche mehrere Grad betragende Phasensprung (siehe Abbildung 8.3) auf unter ein Grad reduzierbar (vergleiche Abbildung 8.7).
Die Viskositätsunterschiede von Meßflüssigkeit und Pufferlösung können ebenfalls das Sensorsignal beeinflussen, deshalb ist es für den späteren Einsatz des Sensorsystems notwendig, die Viskosität der stabilisierenden Pufferlösung der der Meßlösung anzugleichen.
Die Gleichbehandlung der Sensoren bei der chemischen Immobilisierungsmethode ist natürlich ebenso für die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse entscheidend. So ist die Aktivierung und Vernetzung mit Glutaraldehyd nach 18 Stunden noch nicht abgeschlossen. Der Vernetzungsgrad von PVAm steigt weiter an, was zur Folge hat, daß weniger reaktive Gruppen für die Immobilisierung zur Verfügung stehen und somit weniger Antikörper an der Oberfläche des Sensors gebunden werden können (Abbildung 8.6).
Berücksichtigt man diese Faktoren, so ist in dieser Arbeit unter Laborbedingungen bei hoher Konzentration von $c = 1.2$ g/l eine Genauigkeit des Meßsignals von $\Delta\Phi = \pm\ 2.5°$ relativer Phasenabweichung erreichbar. Mit abnehmender Konzentration nimmt natürlich

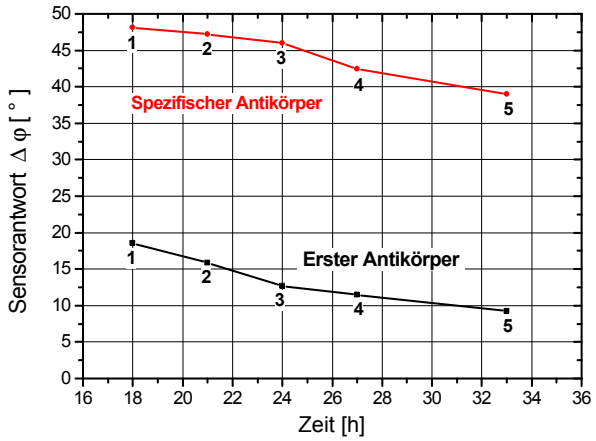

Abbildung 8.6: *Jeweilige Sensorantwort von fünf Bauteilen (1-5). Dargestellt ist die Ankopplung des ersten, sowie des spezifischen Antikörpers mit zunehmendem Vernetzungsgrad von PVAm durch Lagerung in Glutaraldehyd-Atmosphäre. Konzentration der Antikörperlösung beträgt hierbei $c = 1.2$ g/l.*

auch die relative Phasenabweichung ab, so sind Messungen bis zu einer minimalen Konzentration von 4 mg/l möglich (siehe Abbildung 8.11).

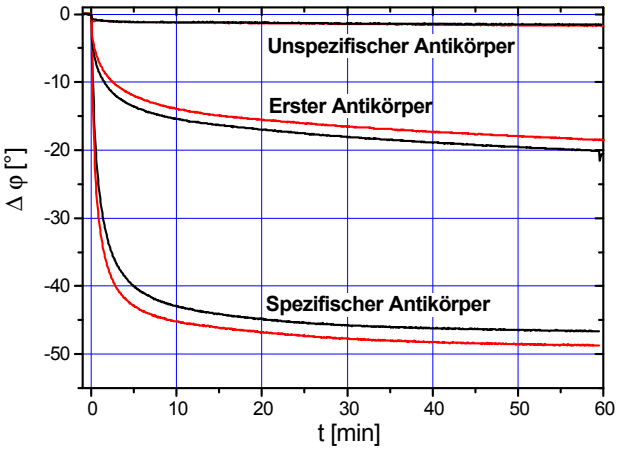

Abbildung 8.7: *Ermittlung der Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse, unter Laborbedingungen wird eine relative Phasenabweichung bei einer Konzentration von $c = 1.2$ g/l von $\Delta\Phi = \pm 2.5°$ erreicht. Durch die Temperaturstabilisierung der Meßflüssigkeiten kann der anfängliche Phasensprung auf unter ein Grad reduziert werden.*

8.4 Polyvinylamin-Aktivierungs-Vergleich

Mit der in Abbildung 8.8 dargestellten Messungen werden zwei Fragestellungen behandelt:
Zum einen wird untersucht, inwiefern sich das im Immobilisierungs-Prozeß eingesetzte Polymer PVAm auf das Meßergebnis auswirkt, und zum anderen ist zu klären ob eine Belegung mit Fibrinogen einen Einfluß auf die anschließende unspezifische bzw. spezifische Ankopplung besitzt.
Für die erste Fragestellung wird das in Kapitel 7.1 beschriebene Immobilisierungs-Verfahren einmal mit PVAm durchgeführt und einmal ohne. Bei der Immobilisierungs-Methode ohne PVAm wird die Oberfläche mit Mercaptoethanol und Silan vorbehandelt, um dann direkt die NH_2-Gruppen des Silans mit Glutaraldehyd zu aktivieren.
Für die zweite Fragestellung wird nur ein Teil der Bauteile mit Fibrinogen behandelt, anschließend erfolgt die spezifische bzw. die unspezifische Ankopplungs-Messung. Die Meßer-

gebnisse sind in Abbildung 8.8 dargestellt. Es ist sowohl bei der spezifischen Ankopplung wie auch bei der unspezifischen Ankopplung zu erkennen, daß die Reproduzierbarbeit der Meßergebnisse bei den Sensoren die mit PVAm behandelt werden gewährleistet ist, wohingegen die Meßresultate der ohne PVAm behandelten Sensoren starken Schwankungen unterliegen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist eine Beeinflussung durch eine Erstbelegung mit Fibrinogen bei den Sensoren, die mit PVAm behandelt wurden, nicht zu erkennen.

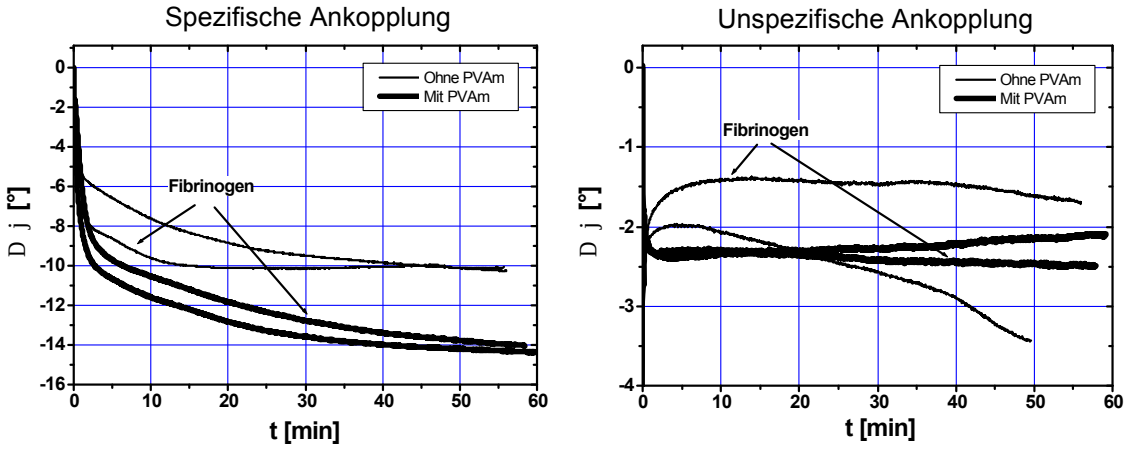

Abbildung 8.8: *Vergleich der in Kapitel 7.1 beschriebene Immobilisierungs-Methode mit und ohne PVAm. Es sind* ***(rechts)*** *die Meßresultate der unspezifischen Ankopplung bzw.* ***(links)****, die der spezifischen Ankopplung dargestellt. Bei den mit PVAm behandelten Sensoren sind die Meßergebnisse reproduzierbar und eine Beeinflussung durch eine Erstbelegung mit Fibrinogen ist nicht zu erkennen. Die Meßresultate der Sensoren, die nicht mit PVAm behandelt sind weisen im Vergleich starke Schwankungen auf. Als Material für die wellenführende Schicht wird eine 1 µm dicke SiO_2-Schicht verwendet. Die Konzentration von Fibrinogen beträgt $c_{\mathrm{Fi}} = 4$ g/l, die Konzentration der Antikörper $c_{\mathrm{A}} = 1.2$ g/l.*

8.5 Vergleich der wellenführenden Schichtmaterialien

Spin-On-Glas als wellenführendes Schichtmaterial weist gegenüber gesputtertem SiO_2 eine geringere Schallgeschwindigkeit auf. Aufgrund seiner chemischen Struktur (siehe Kapitel 5.4) besitzt es polymerartige Eigenschaften. Im Vergleich mit SiO_2 ist die akustische Welle stärker an der Oberfläche gebunden und reagiert somit empfindlicher auf Änderungen der physikalischen Randbedingungen. Die in Abbildung 8.9 dargestellte Messung verdeutlicht diesen Sachverhalt. Die chemische Präparation der Bauteile und die verwendeten Antikörperlösungen (siehe Tabelle 8.1) ist bei beiden OFW-Sensoren gleich. Bei der spezifischen Reaktion ist bei gleicher Konzentration der Antikörperlösung eine deutlich höhere relative Phasenänderung festzustellen. Bei der unspezifischen Reaktion sind die anfänglichen geringen Phasenänderungen auf den Temperaturunterschied zwischen Substrat und Meßflüssigkeit zurückzuführen und stellen somit keine unspezifische Ankopplung dar.

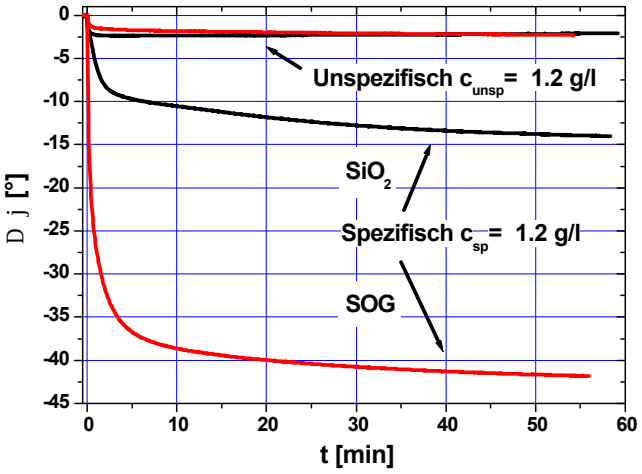

Abbildung 8.9: *Vergleich der Materialien für die wellenführende Schicht. Mit der SOG-Beschichtung wird im Vergleich zur SiO_2-Beschichtung eine wesentlich höhere relative Phasenänderung, bei gleicher Antikörperkonzentration erzielt.*

SOG besitzt gegenüber SiO_2 einen weiteren Vorteil: Es ist chemisch resistenter gegenüber den hier verwendeten Meßflüssigkeiten (siehe Kapitel 5.4). Ein wichtiges Kriterium für die Eignung eines OFW-Sensor-Designs ist der Wert der Einfügungsdämpfung. Sie sollte möglichst klein sein, da bei der Anlagerung der biologischen Komponenten neben der Schallgeschwindigkeit auch eine Dämpfungsänderung der akustischen Welle erfolgt, die bis zu 6 dB betragen kann. Mit SOG kann eine Einfügungsdämpfung erzielt werden, die deutlich geringer ausfällt als bei Sensoren mit SiO_2-Beschichtung, siehe Abbildung 8.10.

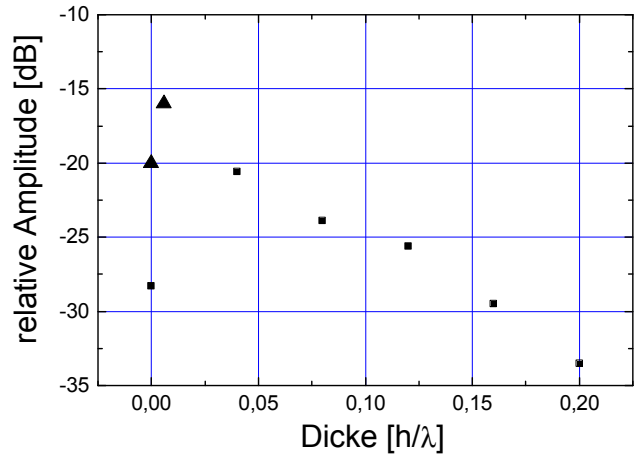

Abbildung 8.10: *Vergleich der Amplitudendämpfung für SiO_2 (Quadrate)[15] und für SOG (Dreiecke), in Abhängigkeit der Schichtdicke. Mit einer SOG-Beschichtung läßt sich, bei optimaler Schichtdicke, eine Dämpfung von -16 dB erzielen. Bei der Einfügungsdämpfung unbeschichteter Bauteile (Dicke=0) ist der Fortschritt der Weiterentwicklung in der Bauteilfertigung ersichtlich. Die Messungen wurden an Luft durchgeführt.*

8.6 Konzentrations-Messungen

Antigen(Ag)-Antikörper(Ak)-Bindungsreaktionen können durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben werden. Da die Ag-Ak-Bindungen reversibel sind, stellt sich im Verlaufe der chemischen Reaktion ein Gleichgewicht zwischen Hin- und Rückreaktionsrate ein.

$$Ag + Ak \overset{k_a, k_d}{\rightleftharpoons} AgAk \tag{8.1}$$

Dabei ist k_a die Assoziations- bzw. k_d die Dissoziationskonstante. Bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ist obige Relation in eine Gleichung der Konzentrationsverhältnisse im Gleichgewicht überführbar:

$$k = \frac{k_a}{k_d} = \frac{[AgAk]}{[Ag][Ak]} \tag{8.2}$$

Für die hier beschriebene Reaktion liegen die Werte nach [2], für: $k_a = 10^6...10^8$ l/(mol s), $k_d = 1...10^{-}3$ 1/s und $K = 10^6...10^9$ l/mol. Da bei der hier beschriebenen Sensorikanwendung ein Reaktionspartner fest auf der Sensoroberfläche gebunden ist, muß das Massenwirkungsgesetz leicht modifiziert werden. Bezeichnet man mit ν_a die Adrorptionsrate des Antigens (in mol/(m^{2}s)), so gilt:

$$\nu_a = k_a\ [Ag]\ \varrho_A\ (1 - \Theta_{eq}) \tag{8.3}$$

und für die Desorptionsrate ν_d:

$$\nu_d = k_d\ \varrho_A\ \Theta_{eq} \tag{8.4}$$

Dabei ist Θ_{eq} das Gleichgewichtsverhältnis von belegter zu unbelegter Anzahl von Bindungstellen und ϱ_A deren Oberflächendichte. Durch Gleichsetzen der letzten beiden Gleichungen 8.3 und 8.4 erhält man die *Langmuir-Isotherme*:

$$\Theta_{eq}([Ag]) = \frac{K\ [Ag]}{1 + K\ [Ag]} \tag{8.5}$$

Unter der Annahme, daß das Verhältnis von belegten zu unbelegten Bindungstellen gleich dem Flächenverhältnis freier zu belegter Fläche entspricht, so ist dies auch bei der Phasenänderung in Bezug auf den Sättigungswert $\Delta\varphi_{sat}$ der Phase gegeben. Bei $\Delta\varphi_{sat}$ sind alle Bindungsplätze und die gesamte sensitive Laufstrecke belegt, es wird der Maximalwert des Meßsignales erreicht.

$$\Delta\varphi([Ag]) = \Delta\varphi_{sat}\ \frac{K\ [Ag]}{1 + K\ [Ag]} \tag{8.6}$$

Eine Abschätzung der Bindungskonstante K erfolgte mit der in Abbildung 8.11 dargestellten Konzentrationsmessung. Durch eine Anpassung mit dem zuvor gemessenen Phasensättigungswert von $\Delta\varphi_{sat} \approx 48° \pm 2°$ wurde ein Wert von $K \approx (8 \pm 1)\ 10^6$ l/mol ermittelt. Der Wert der Reaktionskonstante liegt damit im Bereich der angegebenen Literaraturwerte (s.o.) von Antigen-Antikörper Reaktionen. Die minimal detektierbare Konzentration ist mit 4 mg/l anzugeben (siehe Abbildung 8.11).

8.7 Messungen mit Serum und Blut

Ein direkter Nachweis von Antigenen in Vollblut hätte gegenüber den etablierten Systemen, wie z.B. ELISA den Vorteil, daß eine aufwendige Vorbehandlung des Blutes wegfällt. Besonders im mobilen Einsatz ist dies aufgrund des geringen apparativen Aufwandes von

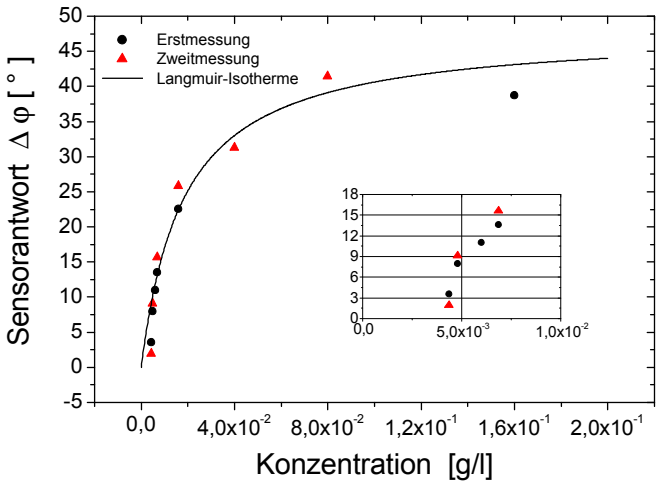

Abbildung 8.11: *Konzentrationsäbhängigkeit des Phasensignals bei spezifischer Ankopplung: Die minimal detektierbare Konzentration ist mit 4 mg/l anzugeben. Eingezeichnet ist eine Langmuir-Isotherme.*

Vorteil. Auch die Menge an benötigtem Blut reduziert sich, da hier nur ein kleiner Tropfen von ca. 16 μl für die Messung benötigt wird, wohingegen für die Gewinnung von Serum schon mehrere Milliliter erforderlich sind. Mit der Messung, die in Abbildung 8.3 dargestellt ist, wurde gezeigt, daß eine unspezifische Ankopplung des im Blut vorhandenen Fibrinogen verhindert wird.
Eine erste Messung mit Vollblut ist in Abbildung 8.12 gezeigt. Die spezifischen und unspezifischen Antikörperlösungen werden dem Vollblut beigemengt, welches dadurch vierfach verdünnt wird. Das unspezifische Sensorsignal ist bei dieser Messung auf Viskositätsunterschiede von Antikörper-Blut-Lösung zu der auf dem Sensor befindlichen Pufferlösung zurückzuführen. Für eingehendere Untersuchungen ist es deshalb notwendig die Viskosität der stabilisierenden Pufferlösung der der Meßlösung anzugleichen. Da es ohnehin erforderlich ist, den Sensor beim Transport zum Erhalt der biologischen Komponenten in Flüssigkeit zu lagern, ist es denkbar, je nach Sensor-Anwendung diese dementsprechend anzupassen.

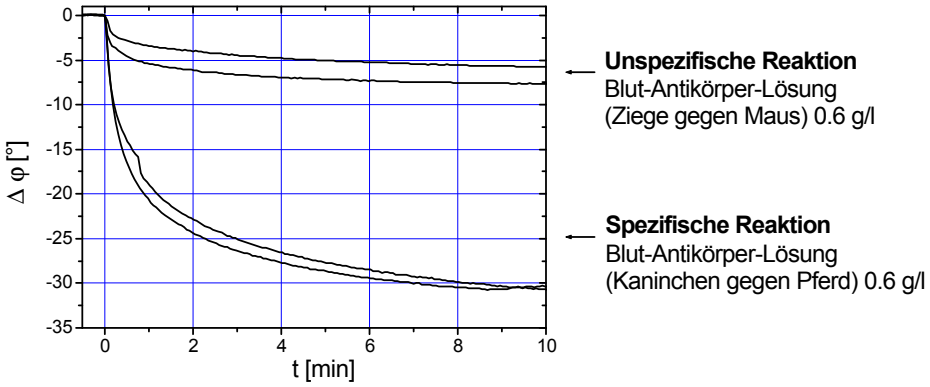

Abbildung 8.12: *Untersuchung der unspezifischen- und spezifischen Ankopplung einer Blut-Antikörper-Lösung. Das Blut ist bedingt durch die Zugabe der Antikörperlösungen vierfach verdünnt.*

9. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Sensor entwickelt der in der Flüssigkeitssensorik und im speziellen in der medizinischen Diagnostik eingesetzt werden kann. Der Sensor besteht aus einem piezoelektrischen $LiTaO_3$-Substrat, auf dem in einem photolithographischen Prozeß Schallwandler aufgebracht werden die zur Erzeugung einer Oberflächenwelle dienen. Die Funktionsweise des Sensors beruht darauf, daß bei Massenanlagerung an der sensitiven Laufstrecke eine Minderung der Schallgeschwindigkeit eintritt, die als Meßsignal ausgewertet wird.
Die Entwicklung des Sensors läßt sich in drei Teilbereiche unterteilen:

- Als erster wichtiger Punkt ist die Optimierung des Herstellungsprozesses zur Erzeugung der IDT-Strukturen zu nennen. Im Rahmen dieser Arbeit ist der photolithographische Prozeß in vielen Bereichen verbessert worden. So ist mit der Umstellung von Farbzentrengläser-Masken auf Chrommasken eine wesentliche Steigerung der Bauteilausbeute pro Wafer erzielt worden.

- Die Verwendung von Spin-On-Glas (SOG) als wellenführendes Schichtmaterial führte zu einer *Sensitivitätssteigerung* des Sensors und der Schutz der empfindlichen Al-Schallwandler gegenüber den verwendeten aggressiven Flüssigkeiten ist gewährleistet. Da die Sensoren bis zu ihren Einsatz aufgrund der immobilisierten biologischen Komponenten in salzhaltiger Flüssigkeit gelagert werden, ist eine chemische Resistenz besonders wichtig. SOG hat gegenüber den gesputterten SiO_2 den Vorteil, daß es sich leicht wie Photolack prozessieren läßt und im Gegensatz zu SiO_2 eine geschlossene Oberfläche bildet, somit ist SOG als wellenführendes Schichtmaterial gut geeignet.

- In dieser Arbeit wurde eine neue Immobilisierungsmethode entwickelt bei der erstmalig in der Sensorik das Polymer *Polyvinylamin* verwendet wurde. PVAm wird in der Papierindustrie eingesetzt und wird deshalb im großtechnischen Umfang hergestellt. Vollständig hydrolysiertes PVAm besitzt viele reaktive NH_2-Gruppen, die besonders gut geeignet sind, um biologische Komponenten auf der Sensoroberfläche zu immobilisieren. Es wurde gezeigt, daß bei mit PVAm angekoppelten Antikörpern eine unspezifische Ankopplung von Fremdsubstanzen vollständig verhindert wird, so sind Messungen mit Vollblut möglich. PVAm besitzt aufgrund seiner Bioverträglichkeit ein großes Entwicklungspotential. Es ist denkbar, daß die PVAm-Methode auch bei anderen Anwendungen zum Einsatz kommt, bei denen eine gezielte Beeinflussung der Oberflächeneigenschaften nötig ist.

Für den Einsatz des Sesnorsystems in Arztpraxen und Laboratorien ist es erforderlich, noch eine geeignete Probenzufuhr in die Meßapparatur zu integrieren. Hierbei sollen möglichst wenige Komponenten mit der Meßflüssigkeit in Kontakt treten, so kann eine aufwendige Reinigung vermieden werden. Es ist denkbar, die Sensoren in einer Verpackung einzuschweißen, die sowohl die für die Stabilisierung der biologischen Komponenten notwendige Flüssigkeit, als auch die Kanäle für die Probenzufuhr enthält. So ist es vorstellbar drei Sensoren in einer scheckkartengroßen Verpackung unterzubringen. Dadurch ist eine einfache Bedienbarkeit der Meßapparatur gewährleistet, da die Sensoren leicht ausgetauscht werden können.
Ein wesentlicher Vorteil der hier vorgestellten Sensoren ist es, daß die Einkopplung der hochfrequenten Leistung nicht über empfindliche Bonddrähte, sondern induktiv erfolgt. So ist eine Trennung von Meßelektronik und Naßzelle möglich. Für die Meßelektronik an sich ist keine externe Meßapparatur notwendig, da die dafür notwendigen elektronischen Komponenten im miniaturisierter Chip-Form vorliegen. So ist es möglich einen kompakten Meßaufbau zu entwickeln, der dadurch auch für den mobilen Einsatz geeignet ist. Besonders in Hinblick für den Einsatz in "Dritte-Welt-Ländern" wäre dies besonders wichtig.
Mit dem hier entwickelten Sensor ist, je nach immobilisierter Komponente, ein weit gefächertes Diagnose-Spektrum erzielbar, so kann der Sensor z.B. in folgenden Bereichen eingesetzt werden:

- für die gezielte Allergiediagnostik,
- für den Nachweis verschiedener Krankheitserreger wie z.B. für HIV,
- zum Nachweis von Bakterien auch in anderen Körperflüssigkeiten wie in Blut.

Ein wesentlicher Vorteil ist es, daß das Meßresultat schon nach einer halben Stunde vorliegt, aber auch schon während der Messung Aussagen getroffen werden können, da diese online verfolgt werden kann. So ist es möglich, anhand der Steigung des Meßsignals schon nach wenigen Sekunden erste Ergebnisse zu ermitteln. Dies stellt u.a. einen wesentlichen Fortschritt gegenüber den am Markt etablierten Systemen wir z.B. ELISA (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay) dar. Die mit dem Sensor erzielte, minimal detektierbare Konzentration von 4 mg/l ist durchaus vergleichbar mit der der Konkurrenzsysteme.

Literaturverzeichnis

[1] *Product Bulletin Accuglass T-512B.* Honeywell International Inc., 2000.

[2] D.A. Absolom und C. van Oss. The nature of the antigen-antibody bond and the factors affecting its assication and dissociation crc. *CRC Critical Reviews of Immunology*, 6: 1–46, 1986.

[3] R. Adler. Simple theory of acoustic amplification. *IEEE Trans. On Sonics and Ultrasonics*, SU-18: 115–118, 1971.

[4] B.A. Auld. *Acoustic Fields and Waves in Solids*, volume 2. R.E. Krieger Publishing Company Inc., Malabar, 1990.

[5] K. Beck. *Induktive Anregung und Detektion von Oberflächenwellen: Entwicklung eines neuen Konzepts für die Gassensorik.* Dissertation am Kirchhoff-Institut für Physik, Universität Heidelberg, 1999.

[6] D. Binz. *Chemische Sensorik in Flüssigkeiten mit Oberflächenwellen.* Dissertation am Institut für Angewandte Physik, Universität Heidelberg, 1994.

[7] D.A. Calarese, C.N. Scanlan, M.B. Zwick, S. Deechongkit, Y. Mimura, R. Kunert, P. Zhu, M.R. Wormald, R.L. Stanfield, K.H. Roux, J.W. Kelly, P.M. Rudd, R.A. Dwek, H. Katinger, D.R. Burton, und I.A. Wilson. Antibody domain exchange is an immunological solution to carbohydrate cluster recognition. *Science*, 300: 2065–2071, 2003.

[8] M. Clark. Antibody engineering IgG effector mechanisms. *Chemical Immunology*, 65: 88–110, 1997.

[9] M. Curie und P. Curie. Développement par compression de l'élctricité polaire dans les cristaux hémièdres à faces inclinées. *Bull. Soc. Min*, 3: 90–93, 1880.

[10] Datta. *Surface Acoustic Wave Devices.* Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1986.

[11] J. David und N. Cheeke. *Fundamentals and applications of ultrasonic waves.* CRC Press LLC, 2002.

[12] H. Falk. *Flüssigkeitssensoren auf der Basis mikroakustischer Wellenleitermoden.* Dissertation, Techn. Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig, 1999.

[13] G.W. Farnell. *Elastic Surface Waves; Surface Wave Filters.* Hrsg.: H. Matthews;John Wiley & Sons, New York, 1977.

[14] G.W. Farnell. *Types and Properties of Surface Waves*, volume 24. Hrsg.: A.A Oliner; Springer Verlag, Heidelberg, 1978.

[15] J. Freudenberg. *Oberflächenwellen-Immunosensoren für den Betrieb in aggressiven Flüssigkeiten*. Dissertation am Kirchhoff-Institut für Physik, Universität Heidelberg, 2000.

[16] W. Gentes. *Numerische Berechnung von Schallwellen in piezoelektrischen Schichtsystemen*. Diplomarbeit am Institut für Angewandte Physik, Universität Heidelberg, 1994.

[17] G.T. Hermanson, A.K. Mallia, und P.K. Smith. *Immobilized Affinity Ligand Techniques*. Academic Press Inc., San Diego, 1992.

[18] G. Köhler und C. Milstein. Continuous cultures of fused cells secreting antibodies of predefined specificity. *Nature*, 256: 495–497, 1975.

[19] G. Kovas, M.J. Vellekoop, R. Haueis, G.W. Lubking, und A. Venema. A love wave sensor for (bio)chemical sensing in liquids. *Sensors and Actuators A*, 43: 38–43, 1994.

[20] M. Köth. *Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen verschiedenen für die Papierherstellung eingesetzten Polymeren in wässrigen Lösungen*. Dissertation, Technischen Universität, Darmstadt, 2001.

[21] L.D. Landau und E.M. Lifschitz. *Lehrbuch der theoretischen Physik. Elastizitätstheorie*. Akademie Verlag, Berlin, 1975.

[22] H.M. Ledbetter und J.C. Moulder. Laser induced rayleigh-waves in aluminium. *Journal of Acoust. Soc. Amer.*, 65, 1979.

[23] D.A. Lee und D.M. Corbly. Use of interface waves for nondestructive inspection. *IEEE Transactions*, SU-24: 206, 1977.

[24] M. Lewis. Surface skimming bulk waves, ssbw. *IEEE-Ultrasonic Symposium*, 744–752, 1977.

[25] M.F. Lewis. Some aspects of saw oscillators. *IEEE Ultrason. Symp. Proc.*, 344, 1973.

[26] G. Lippmann. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 24: 145, 1881.

[27] A.E.H Love. *Some problems of geodynamics*. Cambridge University Press, London, 1991.

[28] S.J. Martin, A.J. Ricco, T.M. Niemczyk, und G.C. Frye. Characterisation of sii acoustic plate mode liquid sensors. *Sensors and Actuators*, 20: 253–268, 1989.

[29] D.P Morgan. *Surface-Wave Devices for Signal Processing*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1985.

[30] T. Moriizumi, Y. Unno, und S. Shiokawa. New sensor in liquid using leaky saw. *Ultrasonic Symposium*, 579–582, 1987.

[31] J. Nieken. *Tumor Immunotherapy Clinics of Cytokines and Monoclonal Antibodies*. Ponsen and Looijen BV, Wageningen, Netherlands, 1999.

[32] T.M. Niemczyk, S.J. Martin, A.J. Ricco, und G.C. Frye. Acoustoelectric interaction of plate modes with solutions. *Jap. Appl. Phys. Lett.*, 64/10: 5002–5008, 1988.

[33] J.F Nye. *Physical Properties of Crystals*. Oxford University Press, London, 1957.

[34] T.E. Parker und H. Wichansky. Temperature-compensated surface-acoustic-wave devices with sio_2 film overlayers. *Jap. Appl. Phys. Lett.*, 50: 1360–1369, 1979.

[35] J. Piehler. *Modifizierung von Oberflächen für die thermodynamische und kinetische Charakterisierung biomolekularer Erkennung mit optischen Transducern*. Dissertation, Eberhard-Karls-Universität, Tübingen, 1997.

[36] E. Poptoshev, M.W. Rutland, und P.M. Claesson. Surface forces in aqueous polyvinylamine solutions. 2. interactions between glass and cellulose. *Langmuir*, 16: 1987–1992, 2000.

[37] M. Rapp. *Chemische Sensorik mit akustischen Oberflächenwellen*. Inst. f. Angewandte Physik II, Universität Heidelberg, 1991.

[38] Lord Rayleigh. *On Waves Propagated along the Plane Surface of an Elastic Solid*, volume 17. Proceedings of the London Mathematical Society, 1885.

[39] A. Rügemer. *Stickoxid-Detektion im ppb Bereich. Entwicklung und Einsatz eines Oberflächenwellensensors*. Dissertation am Kirchhoff-Institut für Physik, Universität Heidelberg, 1998.

[40] A.J. Ricco, S.J. Martin, und T.E. Zipperian. Surface acoustic wave gas sensor based on film conductivity changes. *Sensors and Actuators*, 8: 319–333, 1985.

[41] S. Shiokawa und T.Moriizumi. Design of saw sensor in liquid. *Jap. Journal of Applied Physics*, 27: 142–144, 1988.

[42] A. Shulga, J. Widmaier, E. Pefferkorn, S. Champ, und H. Auweter. Kinetics of adsorption of polyvinylamine on cellulose fibers i. adsorption from salt-free solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 258: 219–227, 2003.

[43] A. Shulga, J. Widmaier, E. Pefferkorn, S. Champ, und H. Auweter. Kinetics of adsorption of polyvinylamine on cellulose fibers ii. adsorption from electrolyte solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 258: 228–234, 2003.

[44] W.R. Smith, H.M. Gerad, J.H. Collins, T.M. Reeder, und H.J. Shaw. Analysis of interdigital surface wave transducers by use of an equivalent circuit model. *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, 17: 856–864, 1969.

[45] W.R. Smith, H.M. Gerard, T.M. Reeder, und H.J. Shaw. Analysis of interdigital surface wave transducers by use of an equivalent circuit model. *IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques*, MTT-17: 856–864, 1969.

[46] V.A. Sutilov. *Physik des Ultraschalls*, volume 27. P. Hauptmann, Springer-Verlag, Wien und New York, 1984.

[47] R.H. Trancell und M.G. Holland. Acoustic surface wave filters. *Proc. IEEE*, 59: 393–410, 1971.

[48] I.A. Viktorov. *Rayleigh and Lamb Waves*. Plenum, New York, 1967.

[49] I. Voigt. *Synthese und Oberflächencharakterisierung von Poly(vinylamin)-co-Poly(vinylformamid)-Kieselgel-Hybrid-Materialien*. Dissertation, Technische Universität, Chemnitz, 2001.

[50] J. Wagner. *Induktiv gekoppelte Oberflächenwellen-Oszillatoren zum Nachweis von organischen Lösungsmitteln in Umgebundsluft*. Dissertation am Kirchhoff-Institut für Physik, Universität Heidelberg, 2002.

[51] W. Welsch. *Biochemische Sensorik mit akustischen Oberflächenwellen*. Dissertation am Institut für Angewandte Physik, Universität Heidelberg, 1996.

[52] R.M. White und F.W. Voltmer. Direct coupling to surface elastic waves. *Appl. Phys. Lett.*, 7: 314, 1965.

[53] K. Yamanouchi. Temperature dependance of rayleigh waves and piezoelectric leakey surface waves in rotated y-cut $LiTaO_3$ and $SiO_2/LiTaO_3$ structures. *Wave Electronics*, 3: 319–333, 1979.

[54] K. Yamanouchi und M. Takeuchi. Applications for piezoelectric leady surface waves. *IEEE-Ultrasonic Symposium*, 11–18, 1990.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

- Herrn Prof. Dr. S. Hunklinger für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe und für die Möglichkeit, dieses interessante Thema zu bearbeiten. Das mir entgegengebrachte Vertrauen war stets eine wertvolle Unterstützung.

- Herrn Dr. M. von Schickfus für seine freundschaftliche Betreuung und für die Unterstützung in vielen, nicht nur auf die Arbeit bezogene Bereiche. Hervorzuheben sind hierbei die Experimente mit flüssigem Stickstoff.

- Herrn Dr. Reiner Dahint für die interdisziplinäre Zusammenarbeit und die wertvollen Diskussionen und Anregungen, die mir stets weitergeholfen haben.

- Meinen Kollegen Dominik Enders, Birgit Gehring und Andreas Priebe von der Pucci-Gruppe. Andreas Priebe, der es mir ermöglichte IR-Messungen durchzuführen, möchte ich ganz besonders für seine freundschaftliche Zusammenarbeit danken.

- Herrn Dipl. Ing. Heinz Eipel möchte ich ganz besonders danken, da er mich stets mit Rat und Tat unterstützte und an seinem umfangreichen Erfahrungen teilhaben lies. In vielen Fragestellungen ist mir seine offene freundschaftliche und in der Sache kritische Art sehr entgegengekommen. Ein "kleiner" Fingerzeig führte zu einem wesentlichen Entwicklungsfortschritt des hier beschriebenen Sensors.

- Meinen Kollegen: Jens Wagner, Cheng-Ping Luo, Susanna Wilms und Philipp von Bülow für ihre tatkräftige Unterstützung. Philipp von Bülow möchte ich besonders für seine Unterstützung im Programmierfragen danken.

- Meinen Kollegen von der Tieftemperaturgruppe: Andreas Fleischmann, Andreas Burck, Xuewei Cao, Talgat Daniyarov, Hsin-Yi Hao, Astrid Netsch, Andreas Rost, Gernot Kasper, Markus Linck, Andreas Reiser, Marc Layer, Marek Bartkowiak, Hannes Rotzinger, Robert Weis, Peter Nagel, Sven Preuss und alle sonstigen, die den Gruppen Enss, und Kasper angehörten.
  Hervorzuheben sind Andreas Reiser und Marc Layer die mir immer mit Rat und Tat geholfen haben.

- Herrn Dr. J. Dupuis von der BASF Aktiengesellschaft für die Bereitstellung der für die Immobilisierung eingesetzten Polymere.

- Herrn Siegfried Spiegel gilt mein besonderer Dank, da er nicht nur den Meßaufbau anfertigte, sondern auch bei seiner Entwicklung maßgeblich beteiligt war. Seine kompetente freundschaftliche Unterstützung war mir stets eine wertvolle Hilfe.
- Dem Servicebereich Technik möchte ich für praktische Unterstützung danken. Stellvertretend ist Thomas Wolf zu nennen, der die Aufdampf und Sputterprozesse ausführte und mit der Inbetriebnahme der Wafersäge den Arbeitsablauf bei der Bauteilherstellung wesentlich vereinfachte.
- Der mechanischen Werkstatt für die Fertigung der für den Meßaufbau notwendigen Einzelteile.