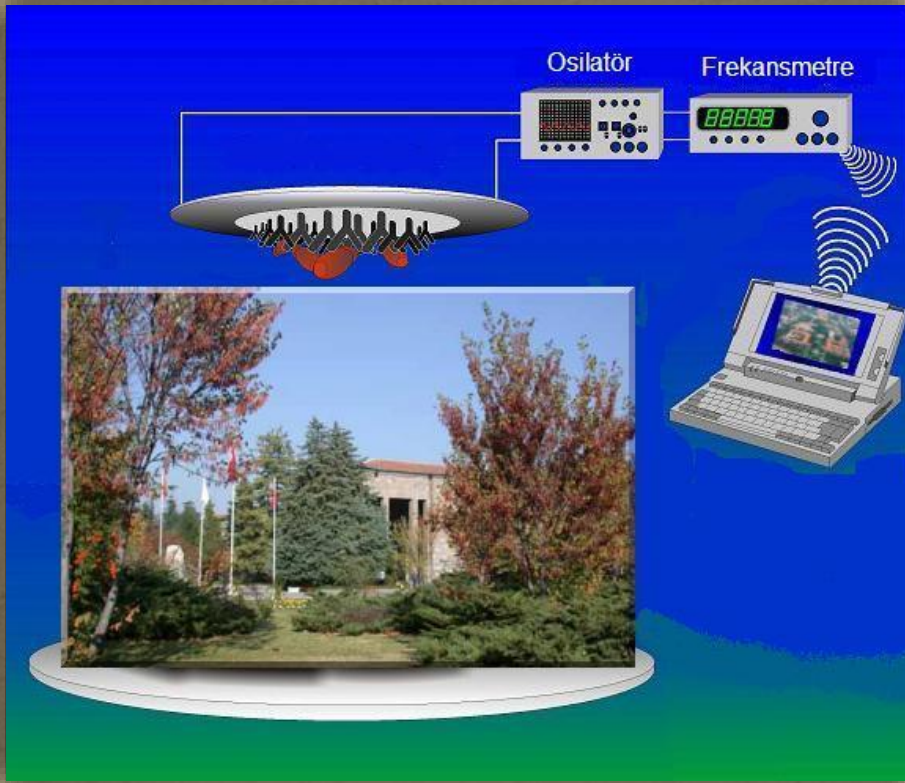
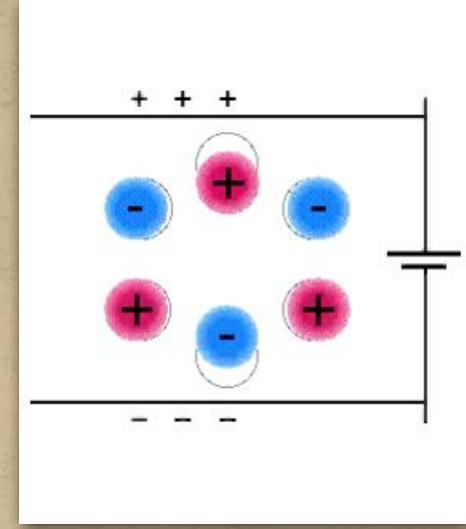
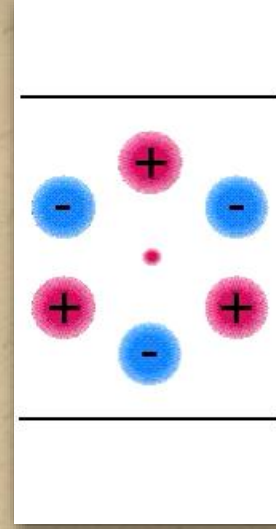
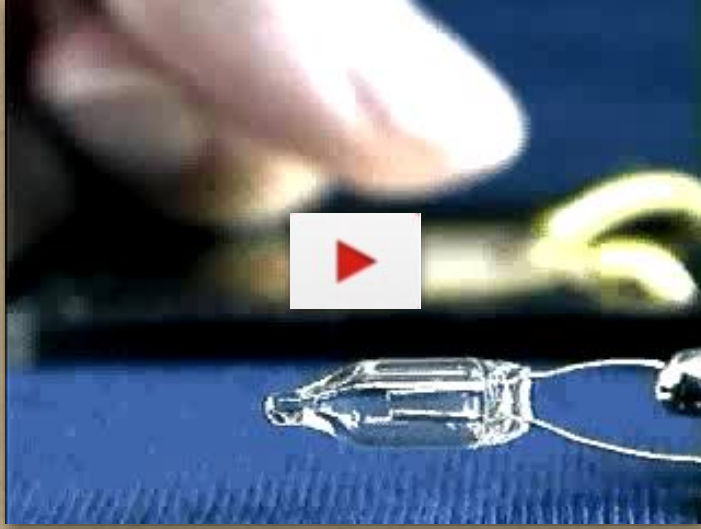


# Piezoelektrik

## Sensörler - Kuartz Kristal Mikrobalans

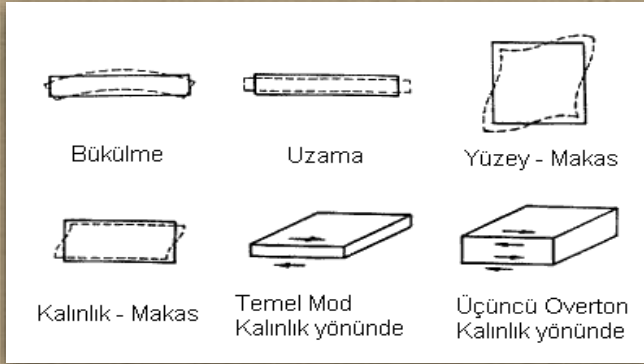


# Piezelektrik özellik

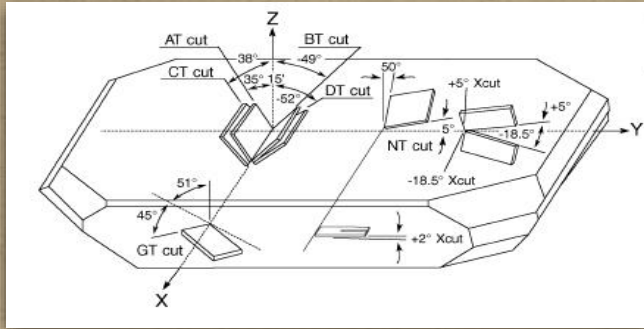


Bazı kristallerin {Baryum titanat, Kurşun zirkon titanat (PZT) vb.} yüzeyine basınç uygulanacak olursa, kristaller uygulanan basınçla orantılı olarak enerji üretir. Tersine, aynı kristallere enerji verilecek olursa, kristallerin yüzeyinde boyutsal değişiklikler meydana gelir. Verilen enerji kaldırıldığında kristaller eski boyutlarına döner. Bu olaya *piezelektrik* özellik denir. Bu özellik, maddelerin kristalografik özellikleriyle de ilişkilendirilerek ilk defa 1880 yılında Pierre ve Jacques Curie tarafından, literatürde rapor edilmiştir.

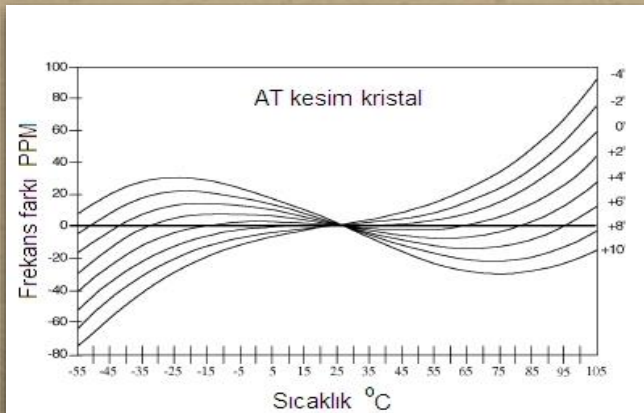
# Kuartz Kristali ve Piezoelektrik Özellik



$\text{SiO}_2$  kristaline enerji verilecek olursa, kristal belli frekansta ve belli modlarda titreşmeye başlar.

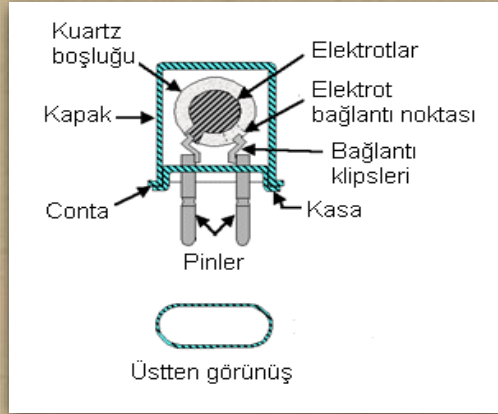
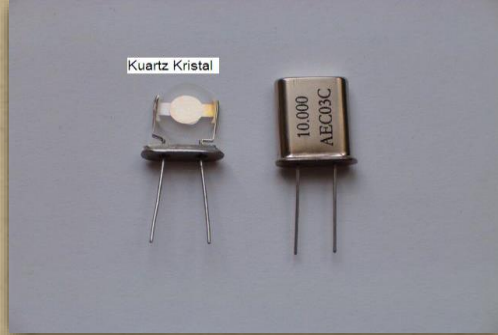
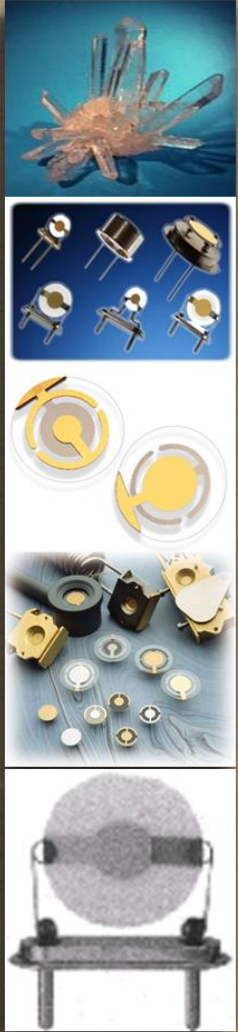


Yapılan araştırmalar kristalin titreşim frekansının, kristalin kesim açılarıyla ilişkili olduğunu ve bu kesim açılarının kristalin frekansını belirlediğini göstermiştir.



Kristallerin frekanslarının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde, AT kesim kristallerin oda sıcaklıklarında en kararlı titreşim frekansına sahip olduğu bulunmuştur.

# Kuartz Kristali



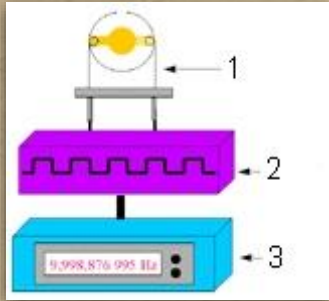
Kuartz kristaller ticarî olarak, HC 49/U koduyla şekilde gösterilen biçimde üretilir.

Kristallerin yüzeyindeki metalik plâka elektrot görevi yapar. Kristal sabit potansiyelde titreştikçe elektrotlara vurur, böylece elektrotlar kristalin titreşim frekansının bulunmasına yardımcı olur.

Bu titreşim frekansının enerjisi çok düşük olduğu için, frekans geri dönüşümlü (feedback) bir *osilatör* ile yükseltilir.

# Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM - Quartz Crystal Microbalance)

**Kuartz Kristal Mikrobalans (KKM)**, yüksek algılama ve hassasiyette (teorik olarak  $10^{-12}$  g) güvenilir değerler verebilen, düşük maliyetli ve gerçek zamanlı tayin yapabilen *piezoelektrik* temelli gravimetrik bir sistemdir.



Kuartz Kristal Mikrobalans sistemi temel olarak üç ana kısımdan oluşur:

1. Kuartz Kristali
2. Osilatör
3. Frekansmetre

SRS

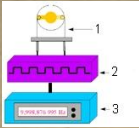


CH Instruments

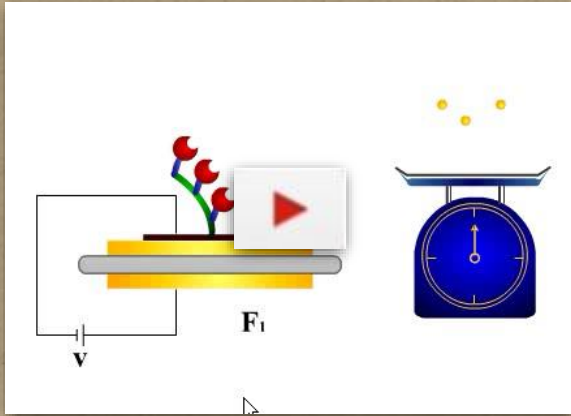


Maxtek





# QCM - Temel Fikir



Temel fikir □kvartz kristalinin ψ|ζεψινε υψγυλαναν βασ|ν| πεψα ψ|ζεψινδεκι κ|τλε δε□ι≡ιμι,

$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m$$

$\Delta f$  - the observed frequency change, in Hz,

$\Delta m$  - the change in mass per unit area, in g/cm<sup>2</sup>, and

$C_f$  - the sensitivity factor for the crystal used (i.e. 56.6 Hz μg<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> for a 5MHz AT-cut quartz crystal at room temperature.)

$$C_f = 2nf_0^2 / (\rho_q \mu_q)^{1/2}$$

$n$  - number of the harmonic at which the crystal is driven,

$f_0$  - the resonant frequency of the fundamental mode of the crystal, in Hz

$\rho_q$  - density of quartz - 2.648 g cm<sup>-3</sup>, and

$\mu_q$  - shear modulus of quartz - 2.947 · 10<sup>11</sup> g·cm<sup>-1</sup>·s<sup>-2</sup>

$$T_f = \Delta m / \rho_f$$

$\rho_f$  - density of film material, in g/cm<sup>3</sup>,

$\Delta m$  - change in mass per unit area, in g/cm<sup>2</sup> (calculated from Sauerbrey's equation), and

$T_f$  - Thickness of the film, in cm.

$$\Delta F = -2.3 \times 10^6 \times F_0^2 \times (\Delta M / A)$$

$\Delta F$  frekans farkı, Hz

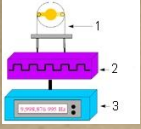
$\Delta M$  kristal yüzeyine kaplanan

$A$  kristal yüzey alanı, cm<sup>2</sup>

$F_0$  kristalin temel titreşim fre

Formülden, basit bir hesaplama ile kütle miktarı arasındaki ilişkinin eşitlik tek bileşenli çözeltilerde vakumda kullanılır. Akışkan sıvı gerektirir.

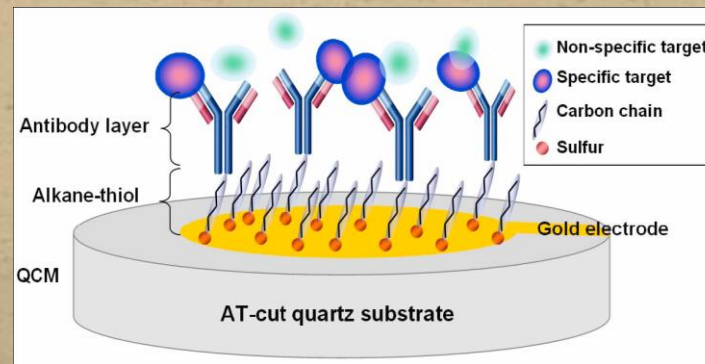
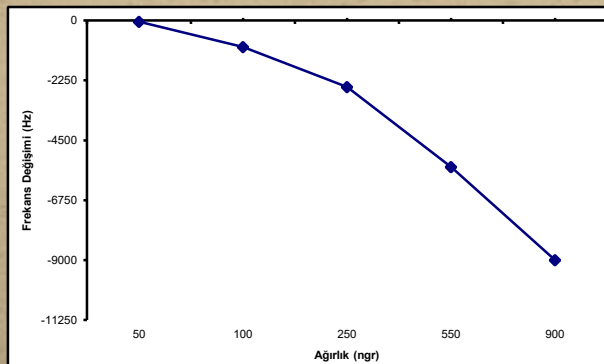
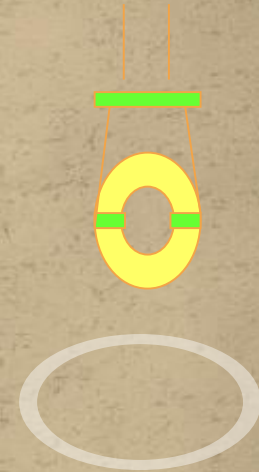
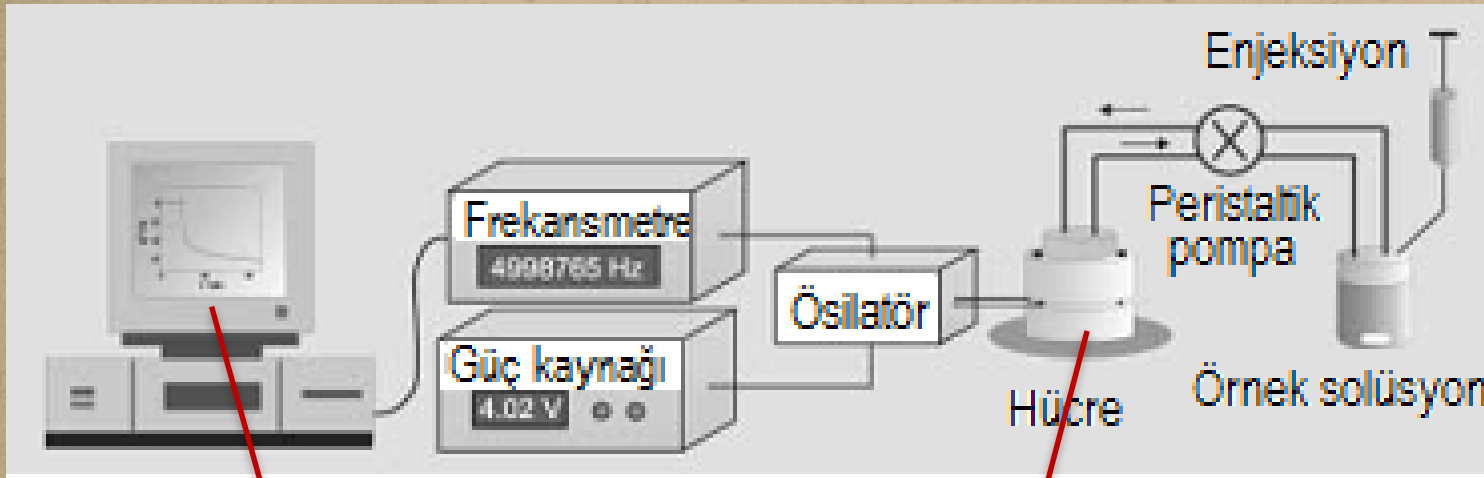
Sauerbrey, G., The use of quartz oscillators for weighing thin layers and for microweighing, Z. Phys. 155: 206-222, (1959).



## QCM sisteminde çalışmak

Öncelikle, QCM sisteminde kullanılan kristal, tayini yapılmak istenen gruba duyarlı bir materyal ile kaplanır. Kaplamadan dolayı kristalin yüzeyindeki kütle artışı nedeniyle kristalin titreşim frekansı düşer. Kristalin bu yeni frekansı temel titreşim frekansı olarak ölçülür ve kaydedilir. Kristal, tayin edilmek istenen grubu bulunduran ortama konur. Tayin edilmek istenen grup afinite ve adsorpsiyon nedeniyle, kristal yüzeyinde birikir. Meydana gelen kütle artışı kristalin titreşim frekansını tekrar düşürür. Kristalin sabit potansiyeldeki bu yeni titreşim frekansı, osilatör tarafından yükseltilerek frekans sayıcıya gönderilir. Frekans sayıcıda okunan değer ile kristalin sahip olduğu temel frekans değeri arasındaki fark alınır ve yukarıda verilen eşitlik yardımıyla kristal yüzeyine adsorplanan madde miktarı hesaplanır. Bu sistemde tayin edilmek istenen grubu bulunduran ortam da önemlidir ve QCM ile tayini etkiler. Ayrıca, ortamın gaz, sıvı ve akışkan sıvı olması hallerine göre de QCM uygulaması ve kuartz kristalin kullanımını değişiklik gösterir.

# Kristal yüzeyinin kaplanması, statik ve akışkan yöntem





## Çalışılan ortam

Modell	$\Delta f$
Sauerbrey	$\Delta f = -Cf_0^2 \frac{\Delta m}{A}$
Kanazawa	$\Delta f = -f_0^{3/2} \sqrt{\frac{\rho_L \cdot \eta_L}{\pi \cdot \rho_Q \cdot \mu_Q}}$
Martin	$\Delta f \approx \frac{2f_s^2}{N\sqrt{\bar{c}_{55}\rho_q}} \left[ \rho_L + \left( \frac{\rho_L \eta_L}{4\pi f_s} \right)^{1/2} \right]$
Shana	$\Delta f_p = f_{p0} \left( \sqrt{\frac{f_{p0} \rho_L \eta_L}{\pi \rho_Q \bar{c}_{55}}} + \frac{AH}{2A_1} \right)$ <p><math>A, A_1</math> :Fläche der verschiedenen Elektroden, <math>H</math>: beinhaltet elektrische und mechanische Parameter</p>
Bandey	Impedanzanalyse und -rechnung

G. Sauerbrey: "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung", *Z. Phys.*, 155 (1959) 206-222.

K.K. Kanazawa und J.G. Gordon II: "The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with a liquid", *Anal. Chim. Acta*, 175 (1985) 99-105.

K.K. Kanazawa und J.G. Gordon II: "Frequency of a quartz microbalance in contact with liquid", *Anal. Chem.*, 57 (1985) 1170-1171.

S.J. Martin, V.E. Granstaff und G.C. Frye: "Characterization of a quartz crystal microbalance with simultaneous mass and liquid loading", *Anal. Chem.*, 63 (1991) 2272-2281.

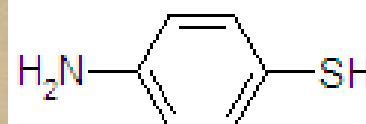
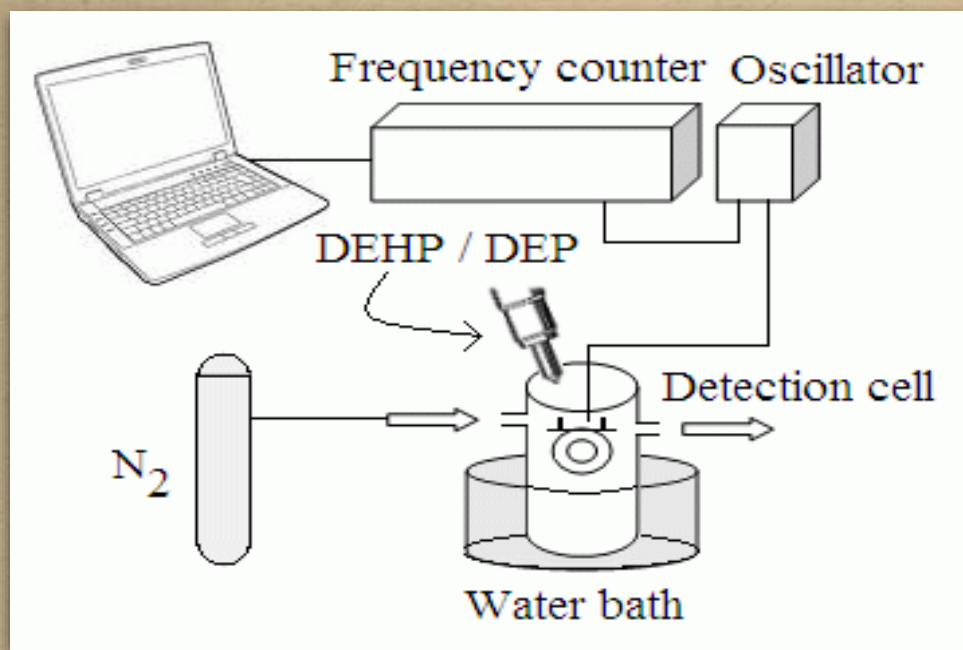
Z.A. Shana und F. Josse: "Quartz crystal resonators as sensors in liquids using the acoustoelectric effect", *Anal. Chem.*, 66 (1994) 1955-1964.

H. Bandey, S. Martin, R. Cernosek und A. Hillman: "Modeling the responses of thickness-shear mode resonators under various loading conditions", *Anal. Chem.*, 71 (1999) 2205-2214.

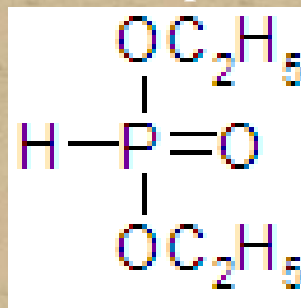
S. Martin, H. Bandey, R. Cernosek, A. Hillman und M. Brown: "Equivalent-circuit model for the thickness-shear mode resonator with a viscoelastic film near film resonance", *Anal. Chem.*, 72 (2000) 141-149.

# QCM – Gaz sensörü çalışması

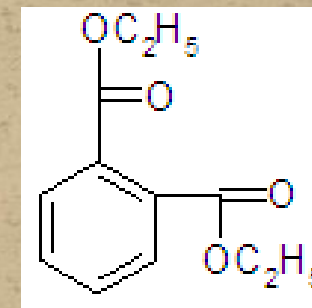
4-mercaptoaniline self-assembled monolayer (SAM) for Chemical Warfare Agents detection on quartz crystal microbalance (QCM) sensors



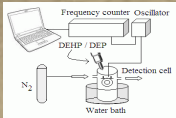
4-Merkaptoanilin, 4-AT



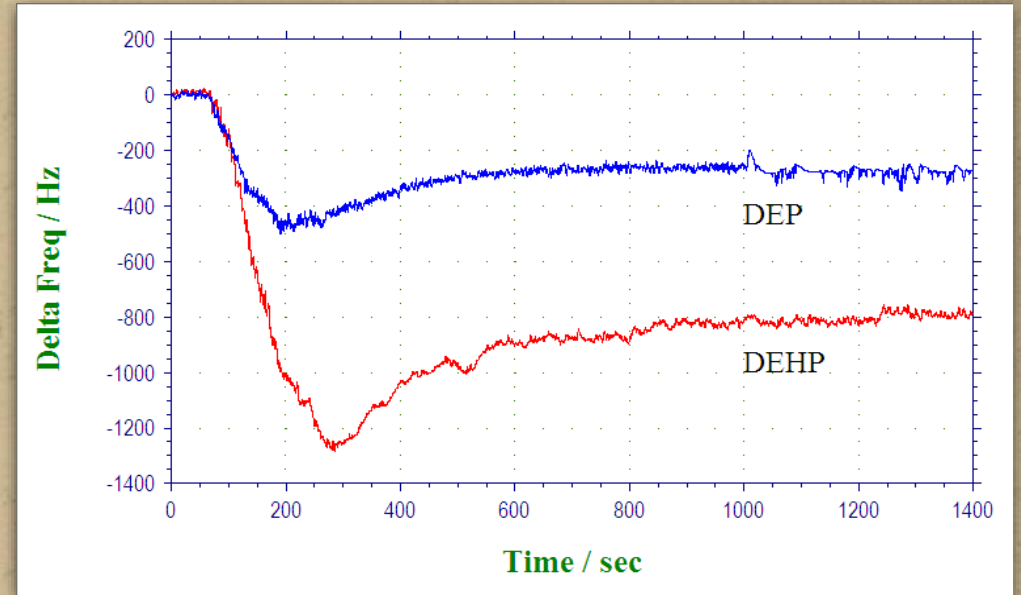
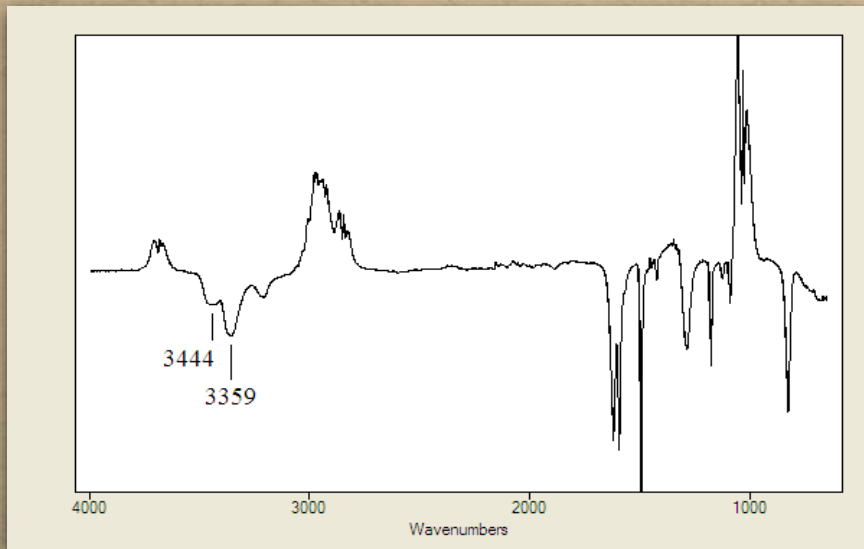
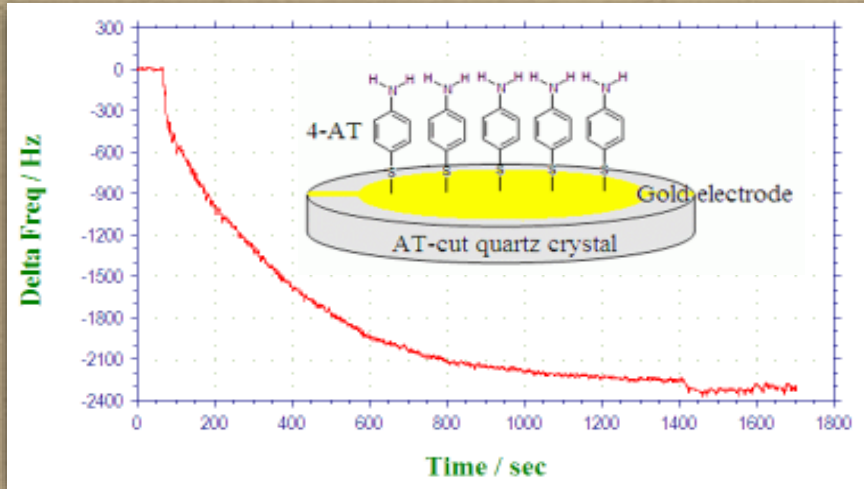
Dietil hidrojen  
fosfat, DEHP

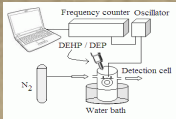


Dietil ftalat,  
DEP



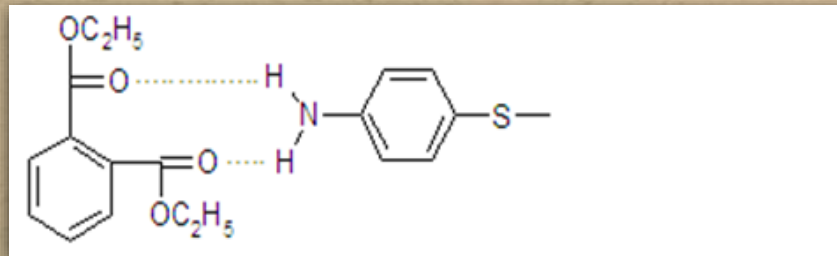
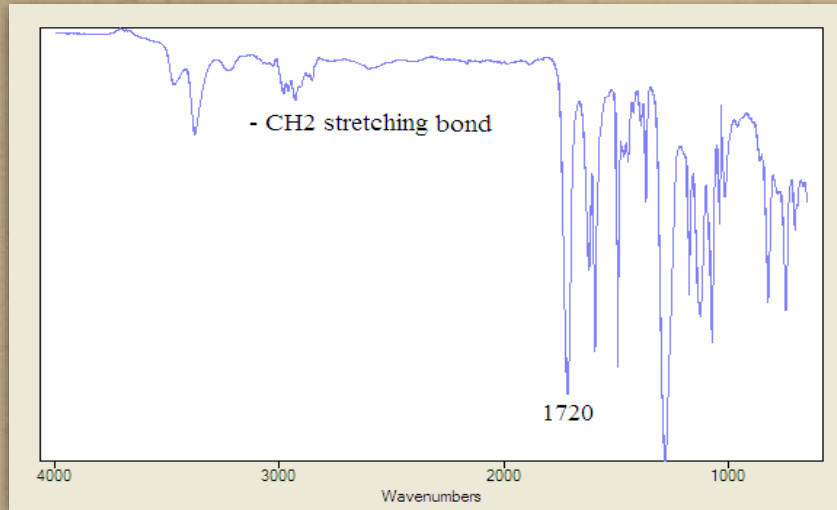
# QCM – Gaz sensörü çalışması





# QCM – Gaz sensörü çalışması

Dietil ftalat, DEP



Dietil hidrojen fosfat, DEHP

