

QCM100 - Кварцевые микровесы. Теория. Измерение массы и вязкости тонкопленочных материалов. Химический, биологический и биохимический анализ.

В этой главе дается краткое введение в методы измерений и процедуры калибровки, доступные пользователям QCM100, а также описываются наиболее популярные теоретические модели, используемые для интерпретации результатов.

Предпосылки

Sauerbrey¹ (Сауэрбри) был первым, кто признал потенциальную полезность технологии кварцевых микровесов (QCM) и продемонстрировал чрезвычайно чувствительную природу этих пьезоэлектрических устройств к изменениям массы на поверхности электродов QCM. Результаты его работы воплощены в уравнении Сауэрбри, которое связывает изменение массы на единицу площади на поверхности электрода QCM с наблюдаемым изменением частоты колебаний кристалла:

$$\Delta f = - C_f \Delta m \quad (\text{уравнение 1})$$

где

Уравнение Сауэрбри основано на линейном коэффициенте чувствительности C_f , который является фундаментальным свойством кристалла QCM. Таким образом, теоретически датчик массы QCM не требует калибровки. Однако следует иметь в виду, что уравнение Сауэрбри строго применимо только к однородным, жестким, тонкопленочным материалам². Вакуумные и газофазные тонкопленочные материалы, которые не удовлетворяют ни одному из этих условий, на самом деле демонстрируют более сложные частотно-массовые корреляции и часто требуют некоторой калибровки для получения точных результатов.

В течение многих лет QCM рассматривались только как газофазные масс-детекторы, однако в последнее время их применение расширилось, поскольку ученые поняли, что они могут работать в контакте с жидкостями и вязкоупругими материалами. В этом случае как частота, так и последовательное резонансное сопротивление кварцевого генератора, имеют важное значение для полной характеристики материала, контактирующего с кристаллическим электродом. Разработка систем QCM для использования в жидкостях открыла новый мир приложений, включая электрохимию и микрореологию. Более поздние разработки были сосредоточены на создании химии поверхности электрода,

т. е. специализированных полимерных покрытиях, так что эти устройства могут быть применены в качестве различающих масс-детекторов для (1) обнаружения конкретных газов, (2) мониторинга окружающей среды, (3) биосенсирования и основных исследований взаимодействия поверхности и молекул.

Цель этой главы - дать краткое введение в различные методы измерения и калибровки, доступные пользователям QCM100, а также кратко описать наиболее популярные теоретические модели, используемые для интерпретации результатов. Полный охват этих тем, очевидно, выходит за рамки настоящей статьи. Однако, было опубликовано много статей по эксплуатации и калибровке QCM в различных областях применения - от осаждения тонких пленок в вакууме до электрохимических экспериментов, а пользователи QCM могут обратиться к списку публикаций в конце этой главы для получения более подробной информации.

Генератор QCM

На **рисунке 1** показана электрическая модель Баттерворта-ван Дайка (BVD)³ для кварцевого резонатора. Эта модель часто используется для представления электрического поведения кристаллического резонатора вблизи последовательного резонанса. Модель также полезна при прогнозировании сдвигов частоты и потерь в АТ-среде кристалла кварца в приложениях QCM.

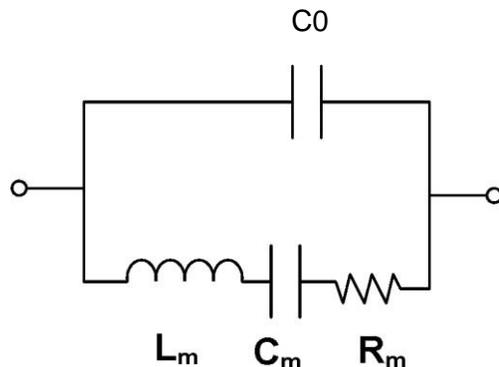


Рисунок 1. Модель кварцевого резонатора Баттерворта-Ван Дайка.

Электрическая модель BVD состоит из двух рукавов. **Двигательный рукав** имеет три последовательных компонента, модифицированных массовым и вязким нагружением кристалла: (1) R_m (резистор) соответствует диссипации энергии колебаний от монтажных конструкций и от среды, контактирующей с кристаллом (т. е. потери, вызванные вязким раствором), (2) C_m (конденсатор) соответствует накопленной энергии в колебании и связан с упругостью кварца и окружающей среды, и (3) L_m (индуктор) соответствует инерционной составляющей колебания, которая связана с массой, смещенной во время вибрации. Типичные значения этих параметров для кристалла диаметром 1", 5 МГц, используемого в системе QCM100, составляют $C_m=33$ фФ, $L_m=30$ мГн и $R_m=10$ Ом (для сухого кристалла),

$R_m = 400$ Ом (для кристалла с одной стороной в воде), или $R_m = 3500$ Ом (для кристалла с одной стороной в 88% глицерине).

Двигательный рукав шунтируются **паразитной емкостью**, C_o , которая представляет собой сумму статических емкостей электродов кристалла, держателя и емкости разъема. В системе QCM100⁴, C_o составляет около 20 пФ, значение, которое было сохранено небольшим, поместив электронику непосредственно на держатель кристалла, тем самым исключив любую емкость кабеля.

В применении QCM двигательная индуктивность, L_m , увеличивается при добавлении массы к кристаллическому электроду - сдвиг частоты последовательного резонанса является чувствительным индикатором добавленной массы, а пленки плотностью менее 1 нг/см² могут быть легко измерены на QCM. Двигательное сопротивление, R_m , также может дать важную информацию о процессе, так как мягкие пленки и вязкие жидкости увеличат двигательные потери и увеличат значение R_m .

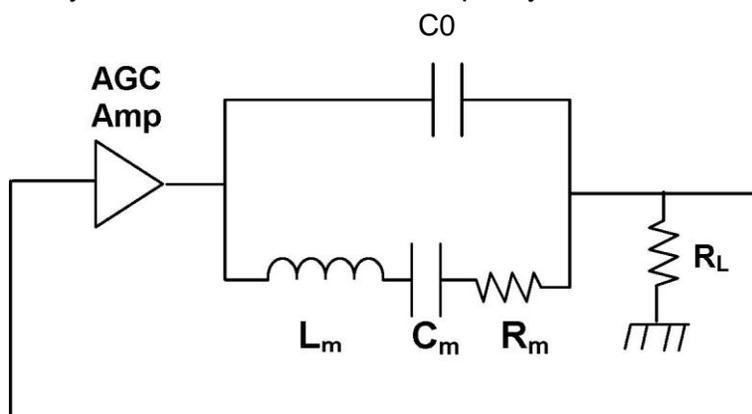


Рисунок 2. Схема генератора, состоящая из усилителя с АРУ, кварцевого резонатора и нагрузочного резистора.

Размещение кристалла в цепи генератора обеспечивает простой способ измерения его двигательных параметров⁵. На **рис.2** показана модель кристалла BVD, приводимая в действие усилителем с **автоматической регулировкой усиления (AGC)** и нагруженная на резистор R_L . Возвращая напряжение с R_L на вход АРУ усилителя, цепь будет колебаться с частотой, для которой сдвиг фазы вокруг контура равен 0° (или целому кратному 360°) при условии достаточного усиления (условие Баркхаузена.) При отсутствии C_o легко видеть, что фазовое условие удовлетворяется при **последовательном резонансе** C_m и L_m (т. е. $f_{SR} = [1 / [2\pi(L_m C_m)^{1/2}]$). При последовательном резонансе реактивные сопротивления C_m и L_m сокращаются, оставляя только R_m . В этом случае коэффициент усиления усилителя $A_v = (R_m + R_L) / R_L$ обеспечит петлевое усиление 1 для поддержания колебаний.

К сожалению, C_o не может быть проигнорировано в приложениях QCM. В схеме, показанной на **Рис. 2**, C_o направляет ток в R_L , который должен быть компенсирован запаздывающим током через двигательный рукав, чтобы достичь состояния

нулевой фазы. Для этого требуется схема, работающая над последовательным резонансом, где чистое реактивное сопротивление C_m и L_m является индуктивным. На самом деле, если R_m достаточно велико, возможно, что двигательный рукав не сможет внести достаточно запаздывающего тока, чтобы компенсировать идущий ток через C_o , и цепь вообще не будет колебаться.

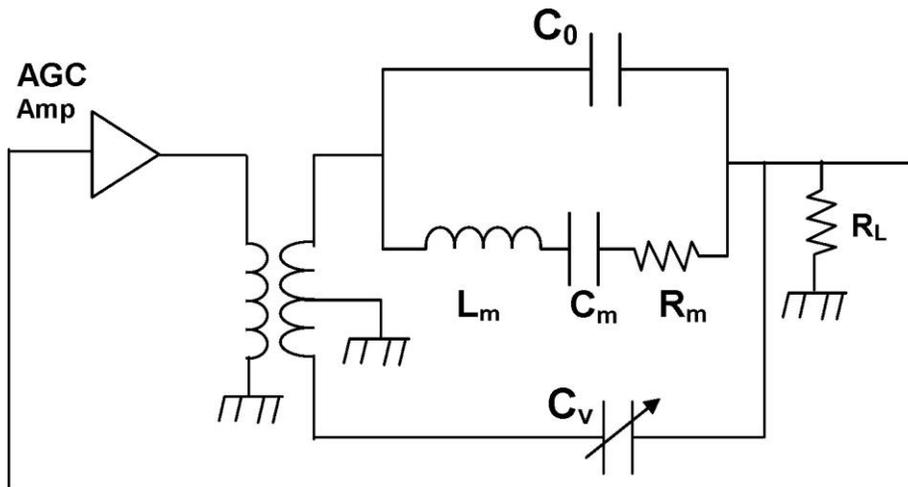


Рисунок 3. Схема генератора с варакторным обнулением C_o .

Метод компенсации C_o показан на **рисунке 3**. В этой схеме усилитель Ару приводит в действие трансформатор с двумя вторичными обмотками. Одна вторичная цепь управляет кристаллом и нагрузкой, как и прежде, в то время как другая вторичная цепь инвертирует напряжение. Инвертированный источник напряжения направляет ток через переменный конденсатор C_v , чтобы компенсировать ток, протекающий через C_o . Точная компенсация достигается, когда переменный конденсатор становится равным C_o . **В контроллере кристалла SRS QCM25 C_v - это варактор, который делается равным C_o , находя настройку смещения, которая минимизирует коэффициент усиления, необходимый для поддержания колебаний.**

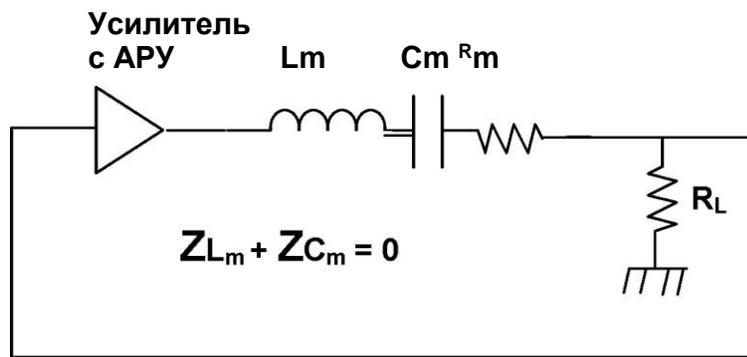


Рисунок 4. Модель цепи генератора с C_o , компенсированной C_v .

С компенсированной C_o схема упрощается до показанной на **рисунке 4**. Для этой схемы **состояние нулевой фазы достигается при последовательном резонансе**, где реактивные сопротивления C_m и L_m компенсируются. При последовательном резонансе R_m и R_L образуют резистивный аттенюатор,

требующий усиления АРУ $A_v = (R_m + R_L)/R_L$ для поддержания колебаний. Зная коэффициент усиления АРУ A_v , необходимый для поддержания колебаний, мы можем определить как $R_m = R_L \cdot (A_v - 1)$.

Емкостная компенсация

Система QCM100 включает в себя метод обнуления емкости C_o , гарантирующий, что измеренные значения частоты и сопротивления соответствуют истинным последовательным резонансным параметрам кварцевого генератора.

Передняя панель аналогового контроллера QCM100 включает в себя (1) десятиоборотный диск для управления напряжением смещения, требуемым варактором (C_v), и (2) переключатель для установки контроллера в **режим регулировки** (Adjust Mode) для обнуления C_o .

Есть два способа управлять аналоговым контроллером QCM100, чтобы обнулить C_o и, таким образом, поддерживать колебания при последовательном резонансе.

1. Межблочные вариации C_o достаточно малы, а воспроизводимость C_v достаточно хороша (± 2 пФ), чтобы большинство пользователей могли просто установить смещение варактора на фиксированное значение и забыть обо всей проблеме. Установите десятиоборотный диск на 5.0, что обеспечит 6,0 вольт обратного смещения к варактору, делая C_v около 18 пФ. Этот метод рекомендуется для "сухих" применений, где R_m низок, и не рекомендуется для "липких" применений (таких как растворы глицерина), где R_m может быть очень высоким.
2. **Обнуление C_o в цепи детектирования пика с обратной связью по проводимости.** В режиме регулировки (**Adjust Mode**) устройство модулирует смещение варактора синусоидальной волной частотой 75 Гц и указывает, является ли компенсация C_o высокой (High), низкой (Low) или нулевой (Null). Начните с десятиоборотного диска, установленного на 5.0 (светодиод должен показывать, что кристалл колеблется), и переключитесь в режим регулировки (**Adjust Mode**). Уменьшите настройку на десятиоборотном диске, если светодиод High "включен", увеличьте настройку, если светодиод Low "включен", и зафиксируйте диск в середине диапазона значений, для которого оба светодиода Null светятся с одинаковой интенсивностью. Верните переключатель в режим ожидания (**HOLD Mode**), когда закончите.

В качестве общего правила:

- ◆ Обнуление емкости необходимо для точных измерений жидкостей и пленок с потерями (т. е. мягких).
- ◆ Обнуление емкости должно проверяться и корректироваться каждый раз, когда изменяется окружающая среда кристалла. Так, например, при переходе из воздуха в жидкую фазу.
- ◆ Регулировка обнуления должна быть выполнена с держателем кристалла и кристаллом в реальной среде измерения.

Измерение частоты

QCM100 обеспечивает порт вывода частоты (BNC).

Практически любой коммерчески доступный частотомер может измерять частоту прямоугольной волны 2,4 Впп в тракте 50 Ом, обеспечиваемую выходом частоты QCM100. Счетчики относительно просты в настройке и считывании через их компьютерные интерфейсы.

Критерии выбора счетчика частоты

Критерии выбора счетчика частоты для применения QCM включают в себя: разрешение, скорость, стабильность временной базы, компьютерные интерфейсы и драйверы программного обеспечения. Требуется тщательный отбор, иначе частотомер может ухудшить качество измерений массы.

В таблице ниже приведены типичные характеристики частотного сигнала от контроллера QCM100 для кварца в воде.

Пункт	Описание	Типовое значение
1	Частота	$5 \pm 0,01$ МГц
2	Форма сигнала (при 50 Ом)	Прямоугольный сигнал 2,4 В
3	Стабильность (секунд за секунду)	0,002 Гц
4	Стабильность (минут за минуту)	0,10 Гц
5	Температурный коэффициент	8 Гц / °С
6	Отношение частота/масса	0,057 Гц / (нг/см ²)

Многие характеристики счетчика частоты определяются его временной базой: если временная база изменяет частоту на 10 ppm, то сообщаемые значения также изменятся на 10 ppm. В то время как точность временной базы счетчика не особенно важна, стабильность временной базы критически важна, поскольку изменения во временной базе будут неотличимы от изменений в накопленной массе на поверхности кристалла. Часто производители указывают точность и старение, но не указывают краткосрочную стабильность. Практически во всех счетчиках краткосрочная стабильность улучшится, если им позволить прогреться в течение длительного периода времени. Чтобы избежать ухудшения частотных измерений, временная база должна иметь стабильность на 1 секунду лучше, чем 0,002 Гц/5 МГц или $1:4 \cdot 10^{-10}$

Отношение скорость/разрешение счетчика также имеет важное значение: накопленная масса может быстро изменяться при обычном измерении QCM и желательно производить

частотные измерения с разрешением $1:10^{-10}$ на интервале в одну секунду, чтобы незначительно ухудшить массовое разрешение или не добавить шума к измерению. Простой подсчет циклов частотного выхода за один секундный интервал не может обеспечить разрешение лучше, чем $1:5 \cdot 10^6$, и поэтому требуется более сложная архитектура "счетчика".



"Взаимно-интерполирующий" счетчик может обеспечить гораздо лучшее частотное разрешение, чем ± 1 цикл на интервал строба.

Практически любой коммерчески доступный частотомер может измерять частоту прямоугольной волны 2,4 Впп в тракте 50 Ом, обеспечиваемую выходом частоты QCM100.

Счетчики доступны либо с RS-232, либо с IEEE-488 (или с обоими интерфейсами) для облегчения сопряжения счетчика с компьютером для сбора данных. Скорость работы интерфейса не очень критична, так как обычно в секунду берется только одно считывание. Счетчики относительно просты в настройке и считывании через их компьютерные интерфейсы. Часто доступны драйверы программного обеспечения для продуктов National Instruments Lab View или других программ сбора данных.

Счетчики частоты, используемые в SRS для измерения QCM, перечислены ниже:

Производитель	Модель	Разрядов/с	Базовая цена (10/2002)
Stanford Research Systems	SR620	10	\$4,950
Agilent	53131	10	\$1,862
Agilent	53132	12	\$2,888

Погрешности измерения частоты

Контроллер кристалла QCM25 будет колебаться с такой частотой, что фазовый сдвиг во всем контуре составит 360° . Важными источниками фазового сдвига в цепи являются:

1. 180° от инвертирующего усилителя, A_1 .
2. $180^\circ + [37 \text{ мк}^\circ/\text{Гц}$ отклонение от 5 МГц] от фильтра нижних частот
3. $0^\circ + [0,20 \text{ }^\circ/\text{пФ}$ ($R_m = 40 \text{ Ом}$) или на $0,81^\circ/\text{пФ}$ ($R_m = 375\text{Ом}$)] от некомпенсированной C_0
4. $0^\circ + [0,20 \text{ }^\circ/\text{Гц}$ ($R_m = 40\text{Ом}$) или $0,04 \text{ }^\circ/\text{Гц}$ ($R_m = 375\text{Ом}$) отклонение от последовательного резонанса] от кристалла в цепи $R_s/R_m/R_L$.

Если присутствует посторонний сдвиг фазы (#2 или #3), генератор будет работать вдали от последовательного резонанса, позволяя цепи кристалла (#4) компенсировать посторонний сдвиг фазы. Малое значение внешних фазовых сдвигов, вместе с большим $d\phi/df$ цепи кристалла, сохраняет эти частотные ошибки малыми.

Контроллер кристалла QCM25 предназначен для работы только с кристаллами 5 МГц. Типичная точность частоты кристалла составляет 100 ppm, или 500 Гц. Фильтр нижних частот добавит дополнительное отклонение сдвига фазы $37 \text{ мк}^\circ/\text{Гц} \times 500 \text{ Гц} = 0,0185^\circ$ при работе на 500 Гц от 5 МГц, что приведет к тому, что сухой кристалл будет работать на $0,0185 \text{ }^\circ/0,20 \text{ }^\circ/\text{Гц} = 0,092 \text{ Гц}$ от последовательного резонанса, или влажный кристалл для запуска $0,0185 \text{ }^\circ/0,04 \text{ }^\circ/\text{Гц} = 0,462 \text{ Гц}$ от последовательного резонанса.



Поскольку df/df фильтра нижних частот в 1000 раз меньше, чем df/df влажного кристалла, фильтр нижних частот не вносит существенной погрешности в измерение последовательной резонансной частоты.

Модулируя емкость варактора, которая обнуляет C_0 , и используя синхронное детектирование для определения минимальной рабочей точки усиления, QCM100 позволяет пользователю воспроизводимо обнулить C_0 до $\pm 0,01$ пФ. Соответствующая фазовая погрешность для влажного кристалла составляет $\pm 0,01$ пФ * $0,81$ °/пФ = $\pm 0,0081$ °, что приводит к воспроизводимости частоты $\pm 0,0081$ °/0,04 °/Гц = $\pm 0,20$ Гц для влажного кристалла. Эта ошибка практически незначительна.

В воде доминирующим источником дрейфа частоты является температурная зависимость вязкости жидкости: последовательная резонансная частота кристалла 5 МГц на срезе АТ в воде увеличится примерно на 8 Гц/°С.

Резюме источников погрешности частоты (в воде, $\Delta f = 700$ Гц)

Источник ошибки	Типичная величина погрешности для влажного кристалла
Сдвиг фазы в фильтре нижних частот	0,65 Гц (< 0,1 %)
Воспроизводимость нуля C_0	< 0,20 Гц
Температурная зависимость вязкости	~ 0,8 Гц/0,1 °С

Измерение сопротивления

Аналоговый контроллер QCM100 обеспечивает выход напряжения проводимости⁷ (порт BNC), который связан с двигательным последовательным резонансным сопротивлением кристалла:

$R_m = 10,000 \cdot 10^{-V_c/5} - 75$ <p>Где</p> <p>R_m - двигательное последовательное резонансное сопротивление, в Ом V_c - выходного напряжение проводимости в В.</p>	<p>(уравнение 2)</p>
--	-----------------------------

Для этого измерения рекомендуется использовать высокоточный цифровой вольтметр⁸ с разрешением не менее 6 цифр и компьютерным интерфейсом.

Расчет сопротивления

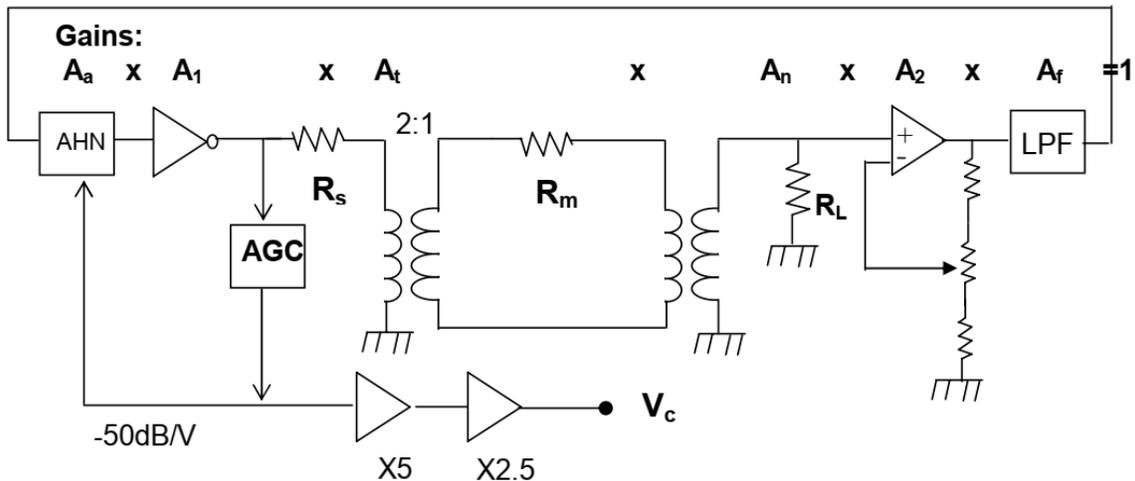


Рисунок 5. Модель усиления QCM

Модель усиления контроллера кристалла QCM25 показана на **Рис.5**. При последовательном резонансе реактивное сопротивление двигательной индуктивности и двигательной емкости кристалла компенсируется, и поэтому кристалл может быть представлен просто как R_m , двигательным сопротивлением кристалла. (Также предполагается, что статическая емкость, C_0 , была обнулена, как описано ранее.) Цепь будет колебаться на частоте, для которой чистый сдвиг фазы по всему контуру составляет 360° , обеспечивая достаточный коэффициент усиления для преодоления потерь цепи.

Два элемента цепи в модели обеспечивают фазовый сдвиг. Инвертирующий усилитель обеспечивает сдвиг фазы на 180° . Фильтр нижних частот отрегулирован так, чтобы обеспечить сдвиг фазы на 180° на частоте 5 МГц. Следовательно, цепь будет колебаться на частоте, для которой кристалл является резистивным, то есть на последовательном резонансе.

Коэффициент усиления контура - это произведение коэффициента усиления (или ослабления) каждого из элементов цепи. Если коэффициент усиления контура равен точно единице, то амплитуда колебаний будет поддерживаться на фиксированном уровне. Схема АРУ управляет коэффициентом усиления контура через управляемый переменным напряжением аттенуатор.

Слева направо схема состоит из следующих элементов:

1. Управляемый переменным напряжением аттенуатор с затуханием A_a . Схема автоматического регулирования усиления генерирует напряжение для поддержания амплитуды колебаний на фиксированном уровне $1 \text{ В}_{\text{п}}$. Аттенуатор управляется этим напряжением в диапазоне от 0 до 1 В постоянного тока, обеспечивая ослабление 50 дБ/В, так что $A_a = 10^{-V_{\text{agc}} \cdot 50/20}$. Напряжение АРУ усиливается в 5 раз в контроллере кристалла QCM25 и в 2,5 раза в аналоговом контроллере QCM100, прежде чем выводится через выход BNC проводимости на передней панели QCM100. Следовательно, применительно к напряжению V_c на выходе BNC проводимости QCM100, $A_a = 10^{-V_c/5}$.

2. Усилитель с фиксированным коэффициентом усиления с коэффициентом $A_1 = 45$ дБ + $20 \log(250/200) = 46,94$ дБ (или - 222х.). Этот инвертирующий усилитель имеет полосу пропускания 500 МГц и поэтому вводит очень мало посторонних фазовых сдвигов.

3. Сопротивление источника, R_s , 100 Ом. Это сопротивление источника состоит из двух последовательных резисторов 50 Ом, один из которых находится внутри усилителя A_1 . Этот импеданс источника уменьшается в 4 раза, до 25 Ом, посредством последующего трансформатора 2:1.

4. Изолирующий трансформатор с отношением витков 2:1, следовательно, ослабление $A_t = 0,5$ раз. Этот трансформатор позволяет гальванически изолировать кристалл от цепи генератора, что очень важно в электрохимии. В дополнение к уменьшению импеданса источника в 4 раза, трансформатор также увеличивает импеданс нагрузки, видимый на входе трансформатора, в 4 раза так, что при $R_m = 0$ Ом нагрузка будет равна 200 Ом.

5. R_m , двигательное сопротивление кристалла при последовательном резонансе. R_m может варьироваться от примерно 10-40 Ом для сухого кристалла, до примерно 375 Ом для кристалла в воде и до примерно 5 кОм для кристалла в 90% (весовом) растворе глицерина в воде.

6. Второй изолирующий трансформатор с соотношением витков 1:1. Этот трансформатор позволяет гальванически изолировать кристалл от цепи генератора.

7. Сопротивление нагрузки, R_L , 50 Ом. Цепь R_s , R_m и R_L обеспечивает схемное затухание A_n , которое зависит от двигательного сопротивления кристалла.

$$A_n = R_L / (R_s/4 + R_m + R_L).$$

8. ВЧ усилитель с регулируемым коэффициентом усиления A_2 , равным примерно 4,43. Коэффициент усиления этого усилителя, A_2 , устанавливается во время калибровки, чтобы компенсировать изменения коэффициента усиления всех других элементов схемы.

9. Фильтр низких частот. Этот фильтр представляет собой фильтр нижних частот Бесселя 5-го порядка с $f_c = 3,7$ МГц, отрегулированный таким образом, чтобы обеспечить 180° сдвиг фазы на 5 МГц. Фазовый сдвиг этого фильтра вместе с фазовым сдвигом инвертирующего усилителя A_1 на 180° обеспечивает фазовый сдвиг на 360° , необходимый для колебаний. Фильтр низких частот необходим для подавления паразитных колебаний, которые могли бы возникнуть из-за высокой полосы пропускания петлевых усилителей. Фильтр низких частот ослабляет сигнал на частоте 5 МГц примерно на $A_f = -7,8$ дБ (или 0,407 раза).

Теперь можно вычислить двигательное сопротивление кристалла при последовательном резонансе. Произведение коэффициента усиления (или затухания) всех элементов вокруг контура точно равно единице, когда контур колеблется с постоянной амплитудой. Следовательно, $A_a \cdot A_1 \cdot A_t \cdot A_n \cdot A_2 \cdot A_f = 1$

Переписывая и заменяя уравнения для A_n ,

$$1/A_n = (R_s/4 + R_m + R_L) / R_L = A_a \cdot (A_1 \cdot A_t \cdot A_2 \cdot A_f)$$

Решение для R ,

$$R_m = R_L \cdot A_a \cdot (A_1 \cdot A_t \cdot A_2 \cdot A_f) - R_L \cdot R_s / 4$$

Из характеристик напряжения переменного аттенюатора, описанных выше, следует, что $A_a = 10^{-V_c/5}$, где V_c - напряжение на выходе BNC проводимости на QCM100. A_2 регулируется во время заводской калибровки таким образом, чтобы произведение коэффициентов усиления $(A_1 \cdot A_t \cdot A_2 \cdot A_f) = 200$. Таким образом, мы имеем,

$$R_m = 10,000 \cdot 10^{-V_c/5} - 75$$

Где

R_m - двигательное последовательное резонансное сопротивление, в Ом V_c - выходного напряжение проводимости в В.

Двигательное сопротивление кристалла при последовательном резонансе, R_m , может быть вычислено из приведенного выше уравнения. На **рисунке 6** ниже графиков R_m в зависимости от V_c :

Двигательное сопротивление в зависимости от
напряжения проводимости
 $R_m = (10,000 \times 10^{\wedge} (- V_c/5) - 75) \text{ Ом}$

10000

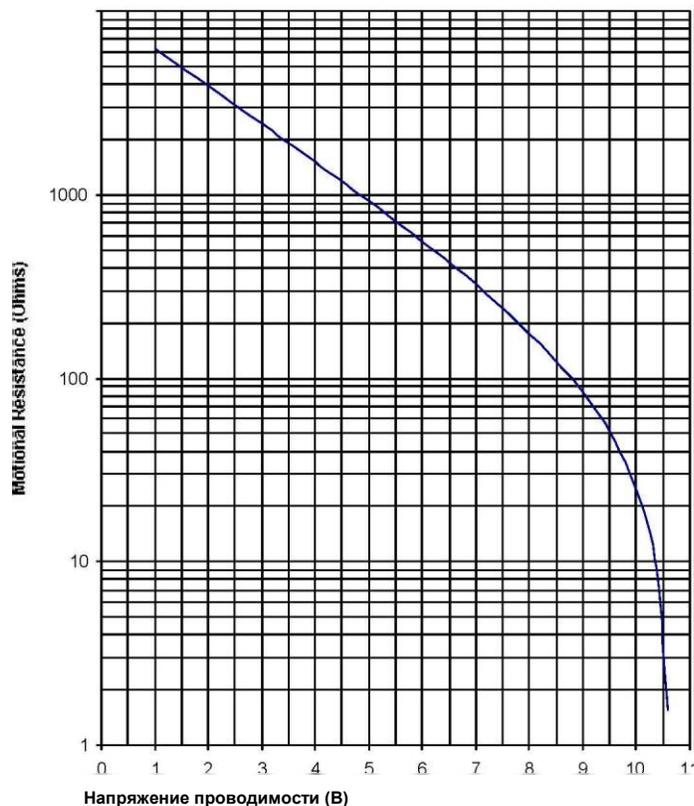


Рисунок 6. Двигательные сопротивления последовательного резонанса в зависимости от напряжения

Погрешности в измерении R_m

Погрешности измерения R_m будут составлять менее 3 Ом + 3% от R_m (для $R_m < 2$ кОм), причем преобладают отклонения напряжения управляемого аттенюатора от его номинальной (напряжение, коэффициент усиления) характеристики.

Имейте также в виду, что измерение сопротивления в жидкостях и мягких пленках также зависит от температуры, главным образом через температурный коэффициент вязкости. Например, дрейф сопротивления 4 Ом/°C следует ожидать в воде около комнатной температуры.

Шум в измерении R_m

V_c изменяется логарифмически с R_m на большей части диапазона, представляющего интерес. В этом есть важное преимущество: дробное разрешение сопротивления почти не зависит от сопротивления и поэтому позволяет детально и

с малыми шумами измерить вязкие потери. Для оценки шума при измерениях сопротивления можно взять производную уравнения для двигательного сопротивления (единицы измерения-Ом и Ом/В):

$$R_m = (10000 \cdot 10^{-V_c/5} - 75)$$

$$dR_m / dV_c = 10000 \cdot 10^{-V_c/5} \cdot \ln(10) \cdot (-1/5)$$

$$= -2000 \cdot \ln(10) \cdot 10^{-V_c/5}$$

$$\approx -4605 \cdot 10^{-V_c/5}$$

$$\approx -0.4605 \cdot (R_m + 75)$$

Шум на сигнале V_c , ΔV_c обычно составляет ± 50 мкВ (с усреднением за одну секунду). R_m для кристалла на 5 МГц в воде составляет около 375 Ом. Дробный шум в измерении сопротивления тогда:

$$\Delta R_m / R_m = \Delta V_c \cdot [dR_m / dV_c] / R_m = \Delta V_c \cdot [-0,4605 \cdot (R_m + 75)] / R_m = \pm 28 \text{ ppm.}$$

Этот малозумный уровень для измерения дробного сопротивления позволяет измерять очень малые изменения потерь рассеяния. Это также является причиной, по которой для этих измерений рекомендуется использовать высокоточный вольтметр (т. е. с разрешением не менее шести цифр).

Калибровка R_m

Измерения сопротивления для контроллера кристалла QCM25/QCM100 калибруются путем замены кристалла прецизионным резистором параллельно с конденсатором 15 пФ. Используются два значения резисторов: 51,10 Ом и 1,000 кОм. Уравнение для R_m может быть перевернуто, чтобы определить калибровочное значение для V_c . (Двигательное сопротивление, R_m , в Ом и выходное напряжение проводимости, V_c , в В.)

$$R_m = (10000 \cdot 10^{-V_c/5} - 75)$$

$$V_c = 5 \log [10000 / (R_m + 75)]$$

Фильтр нижних частот настраивается таким образом, что контроллер кристалла QCM25 колеблется на частоте 5 МГц с резистором 51,10 Ом вместо кристалла. Шкала варактора настроена так, что кристаллический контроллер колеблется на частоте 5 МГц с резистором 1,000 кОм вместо кристалла. Калибровочные потенциометры в контроллере кристалла QCM25 настраиваются так, чтобы $V_c = 9,496$ В постоянного тока с калибровочным резистором 51,10 Ом, и так, чтобы $V_c = 4,843$ В постоянного тока с калибровочным резистором 1,000 кОм.

Газофазные измерения

Впервые QCM были использованы в качестве датчиков массы и толщиномеров в газовой фазе при напылении тонких пленок. По сей день это продолжает оставаться одной из важнейших областей применения данной технологии.

Уравнение Сауэрбри

Уравнение Сауэрбри (уравнение 1) часто используется для расчета массовых нагрузок и толщины тонких пленок в вакуумном напылении. Основное предположение состоит в том, что постепенное изменение массы от инородной пленки рассматривается так, как если бы она действительно была расширением толщины лежащего под ней кварца, инородная пленка считается жесткой и настолько тонкой, что она не испытывает никаких сдвиговых сил во время вибрации. В результате коэффициент чувствительности, S_f является фундаментальным свойством кристалла кварца и не учитывает никаких свойств инородной пленки (т. е. зависит только от акустоупругих свойств кварца).

$$S_f = 2n \cdot f_0^2 / (\rho_q \cdot \mu_q)^{1/2} \quad (\text{уравнение 3})$$

где

n - номер гармоники, при которой кристалл приводится в движение,

f_0 - резонансная частота основной моды кристалла, в Гц,

ρ_q - плотность кварца - 2,648 г см⁻³, а

μ_q - модуль сдвига кварца - 2,947·10¹¹ г·см⁻¹с⁻²

Зависимость изменения частоты от массы покрытия на единицу площади подчеркивает тот факт, что в определенных пределах коэффициент чувствительности не зависит от геометрии электрода. Таким образом, теоретически датчик массы QCM не требует калибровки. *Способность вычислять массовую нагрузку из первых принципов, очевидно, является очень активной особенностью этих устройств.*

Толщина пленки часто является параметром, представляющим интерес при газофазном тонкопленочном осаждении. Если массовое покрытие считается однородным, то толщину пленки легко вычислить, разделив массу на единицу площади, обеспечиваемую уравнением Сауэрбри, на плотность материала:

$$T_f = \Delta m / \rho_f \quad (\text{уравнение 4})$$

где

ρ_f - плотность материала пленки, г/см³,

Δm - изменение массы на единицу площади, в г/см² (вычисляется по уравнению Сауэрбри), и

T_f - толщина пленки, в сантиметрах.

Метод Z-согласования

Общепринято, что когда массовая загрузка из осадка вызывает изменение частоты менее чем на 2% от частоты незагруженного кристалла, уравнение Сауэрбри может быть использовано для получения точных результатов в расчетах толщины тонких пленок⁹. По мере увеличения толщины пленки уравнение Сауэрбри должно быть расширено, чтобы включить упругость осадка. Lu и Lewis¹⁰ дали специально простое уравнение (уравнение 5) для расчета зависимости Δf от Δm , которое в настоящее время применяется большинством пользователей QCM для расчета толщин жестких тонких пленок при осаждении из газовой фазы.

$$\Delta m = [(N_q \rho_q) / (\pi \cdot Z \cdot f_L)] \cdot \tan^{-1} [Z \cdot \tan[\pi (f_u - f_L) / f_u]] \quad (\text{уравнение 5})$$

где

Δm - изменение массы на единицу площади, в г/см²,

N_q - частотная константа для кристалла кварца АТ-срез: 1,668*10¹³ Гц. А,

ρ_q - плотность кварца - 2,648 г/см³,

ρ_f - плотность материала пленки, г/см³,

f_u - частота ненагруженного кристалла (перед нанесением), в Гц,

f_L - частота нагруженного кристалла, в Гц,

μ_q - модуль сдвига кварца: 2,947 1 0¹¹ г · см⁻¹ · с⁻²,

μ_f - модуль сдвига пленочного материала и

Z: Z-фактор пленочного материала = $[(\rho_q \cdot \mu_q) / (\rho_f \cdot \mu_f)]^{1/2}$

Этот анализ изменений частоты, включая акустические импедансы кварца и пленки, часто называют методом "Z-согласования". Точность расчета массовой нагрузки и толщины пленки часто ограничивается тем, насколько хорошо известны Z-фактор и плотность материала. Значения плотности и Z-фактора обычно очень близки к объемным значениям. Значения объемной плотности и модуля сдвига для обычных пленочных материалов можно найти во многих справочниках по материалам.

Уравнение Lu и Lewis обычно считается хорошо соответствующим экспериментальным результатам¹¹ для изменения частоты до 40% (относительно ненагруженного кристалла). Имейте также в виду, что уравнение Z-согласования строго применимо к "жестким" напылениям. Пленки, которые ведут себя вязкоупруго, такие как некоторые органические полимерные пленки с большой толщиной или вязкостью, будут демонстрировать значительные отклонения от обоих уравнений 1 и 5.

Отказы кристаллов также часто наблюдаются до достижения 40% - ного сдвига частоты. Распространенными проблемами являются (1) короткие замыкания в электродах кристалла из-за чрезмерного наращивания, (2) переход мод на другие (негармонические) резонансные частоты из-за

накопления композитных резонансных мод, (3) отклонения от теории из-за окантовки электродных полей, возникающих между электродами и пленкой, (4) неожиданные сдвиги основной частоты из-за накопления напряжений на поверхности кристалла, (5) пленок исходного материала, приводящий к образованию неоднородных пленок и т. д.

Измерения при контакте с жидкостью

До недавнего времени считалось, что чрезмерная вязкая нагрузка запретила бы использование QCM в жидкостях. На самом деле, работа в жидкостях действительно возможна¹² и реакция QCM все еще чрезвычайно чувствительна к изменениям массы на границе раздела твердое тело - раствор. В течение многих лет QCM использовались в непосредственном контакте с жидкостями и/или вязкоупругими пленками для оценки изменений массы и вязкоупругих свойств в ходе химических и электрохимических поверхностных процессов.

Когда QCM входит в контакт с раствором, происходит уменьшение частоты, которое зависит от вязкости и плотности раствора. Количественное понимание поведения резонатора является необходимым условием для правильной интерпретации экспериментальных результатов при полном погружении в жидкость. Эта проблема была впервые рассмотрена Glassford¹³, а затем Kanazawa и Gordon¹⁴

Обработка Kanazawa влияния свойств раствора на кристалл (уравнение 6) позволяет предсказать изменение резонансной частоты, сопровождающее погружение кристалла в вязкую среду:

$$\Delta f = - f_u^{3/2} [(\rho_L \eta_L) / (\pi \rho_q \mu_q)]^{1/2} \quad (\text{уравнение 6})$$

где

f_u -частота колебаний ненагруженного кристалла, ρ_q - плотность кварца-2,648 г-см⁻³, μ_q - модуль сдвига кварца-2,947-10¹¹ г-см⁻¹-с⁻², ρ_L - плотность жидкости, контактирующей с электродом, и η_L -вязкость жидкости, контактирующей с электродом.

Вязкостная связь жидкой среды с колеблющейся поверхностью кристалла приводит не только к уменьшению последовательной резонансной частоты, но и к затуханию резонансных колебаний - вязкостные потери проявляются в увеличении последовательного резонансного сопротивления R резонатора QCM. Таким образом, R служит отличной независимой мерой вязкой нагрузки среды (т. е. жидкости или мягкой

Измерения Δf и ΔR обычно используются в качестве независимых индикаторов массовой нагрузки и вязкости на границе раздела кристалл-жидкость резонатора QCM при химическом и электрохимическом осаждении в растворе¹⁵.

В отдельном исследовании¹⁶ была применена модель эквивалентной схемы Баттерворта-Ван Дайка (Рис. 1) для получения линейной зависимости между изменением последовательного резонансного сопротивления ΔR кварцевого генератора и $(\rho_L \cdot \eta_L)^{1/2}$ при нагружении жидкостью:

$$\Delta R = [n \cdot \omega_s \cdot L_u / \pi] \cdot [(2 \cdot \omega_s \cdot \rho_L \cdot \eta_L) / (\rho_q \cdot \mu_q)]^{1/2} \quad (\text{уравнение 7})$$

Где

ΔR - изменение последовательного резонансного сопротивления, в Ом, n - количество сторон, контактирующих с жидкостью,

ω_s - угловая частота при последовательном резонансе ($= 2\pi f_s$, где f_s - частота колебаний в растворе в Гц), а

L_u - индуктивность для невозмущенного (т. е. сухого) резонатора, обычно в мГн.

Система QCM100 была специально разработана для работы в условиях тяжелых вязких нагрузок. Стандартный держатель кристалла поддерживает работу в газовой и жидкой средах и обеспечивает одноэлектродное воздействие жидкостей¹⁷ (т. е. $n = 1$ в уравнении 7), как это требуется для совместимости с электрохимическими измерениями QCM. Контроллер кристалла QCM25 обеспечивает как сигналы изменения частоты, так и сопротивления и будет поддерживать колебание до последовательного резонансного сопротивления около 5 кОм (т. е. он будет поддерживать работу кристалла в высоковязких растворах до 88% (весовых) глицерина в воде).

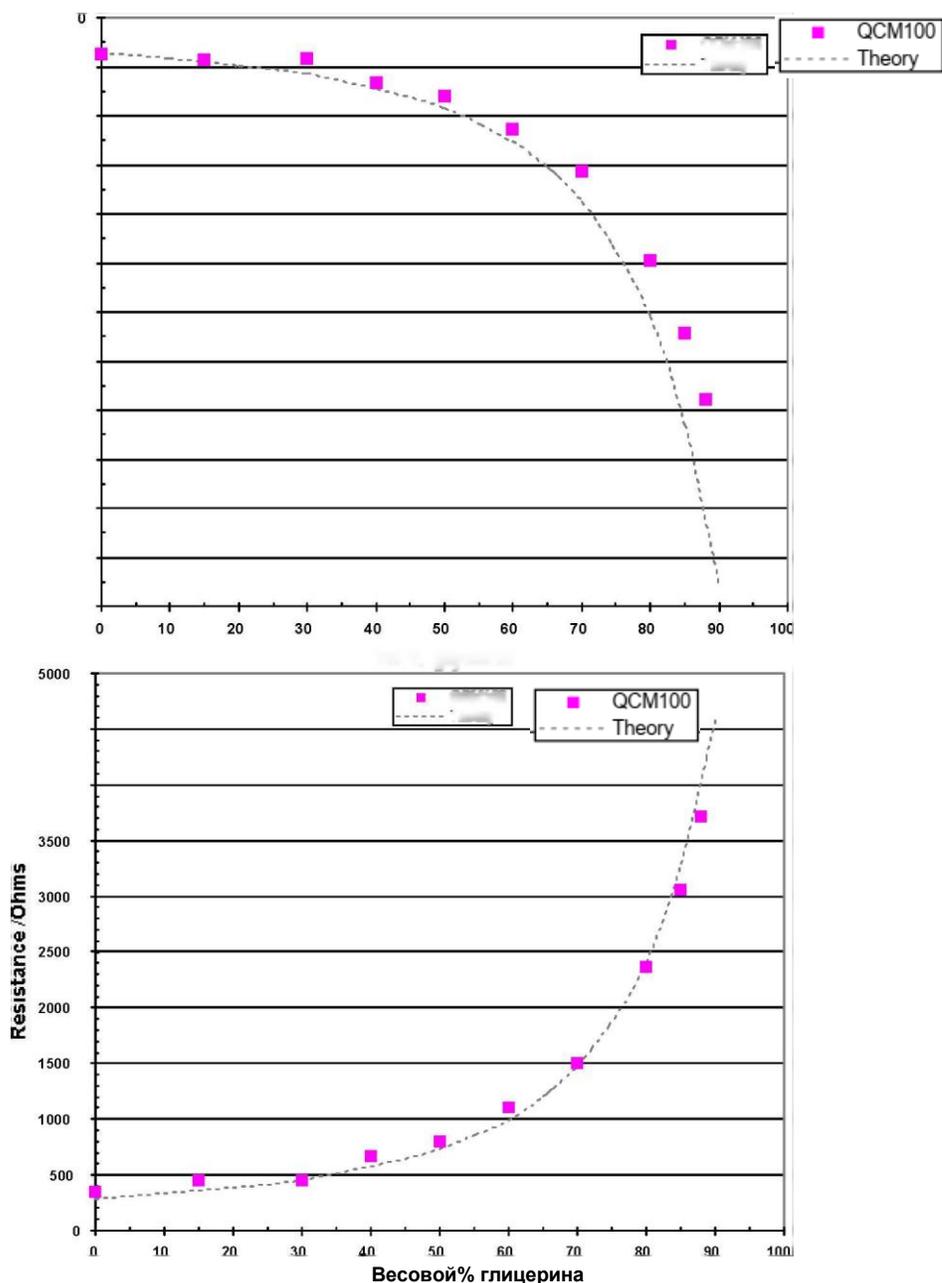


Рисунок 7. Δf и ΔR в зависимости от весового процента глицерина (в воде), предсказанные теорией и измеряемые с помощью QCM100 с полированным кристаллом

В качестве примера уравнение 6 предсказывает снижение f_0 на 715 Гц при переходе из вакуума в чистую воду¹⁸ при 20 °С, что согласуется с результатами, наблюдаемыми с помощью QCM100 с использованием полированных кристаллов диаметром 1 дюйм, с частотой 5 МГц, установленных на стандартном держателе кристалла. Было доказано отличное согласие между уравнениями частоты и сопротивления и экспериментальными результатами¹⁹, что делает QCM

отличным прибором для оценки свойств жидкости. Примеры применения включают в себя мониторинг смазочных и нефтяных свойств на месте ²⁰. Хорошее соответствие между теорией (уравнения 6 и 7) и экспериментом наглядно иллюстрируется **рисунком 7**.

Метод диссипации

Альтернативный метод ²¹ для изучения свойств нагруженного датчика QCM, называемый "методом диссипации", был использован как в газообразной, так и в жидкой средах. В этом случае кристалл приводится в движение на своей резонансной частоте генератором, который может быть периодически отключен, вызывая экспоненциальное затухание амплитуды колебаний кристалла. Из записанной кривой затухания одновременно получают абсолютную добротность (обратно пропорциональную R) и частоту генератора. Независимые исследования²² показали, что до тех пор, пока эффект паразитной емкости (C0) не компенсирован должным образом, результаты, полученные методом диссипации, должны хорошо согласовываться с измерениями, полученными системой QCM100.

Температура

Внутренняя зависимость резонансной частоты кристалла кварца от температуры хорошо известна и, как правило, довольно мала. На самом деле, АТ-срез кристалла кварца, обычно используемый в экспериментах QCM, обязан своей популярностью их почти нулевому коэффициенту при комнатной температуре. В результате внутренняя температурная зависимость кристаллов датчика QCM пренебрежимо мала при комнатной температуре (~ 1-3 Гц/°C) и обычно игнорируется для монослойных процессов адсорбции/десорбции в газовой фазе.

Гораздо большие изменения частоты с температурой наблюдаются при погружении кристаллов QCM в жидкости. Это обусловлено связью колебаний режима сдвига с температурно-зависимой вязкостью и плотностью жидкости - температурный коэффициент, обусловленный этим эффектом, составляет « 8 Гц/°C для воды. В результате для экспериментов в жидкой фазе, в которых частота должна контролироваться в течение длительного времени, температура должна контролироваться по крайней мере до 0,1 °C, а предпочтительно лучше. В электрохимических экспериментах это часто достигается с помощью терморегулируемых ванн и камер с кожухом. Если контроль температуры невозможен или не практичен, всегда рекомендуется подождать не менее 30 минут, прежде чем выполнять какие-либо точные измерения после того, как кристалл вступит в контакт с новой средой, и измерить температуру раствора вокруг кристалла во время экспериментов, чтобы выполнить температурную компенсацию. Также общепринятой практикой является замочить установленный кристалл(ы) в растворе на ночь перед выполнением каких-либо экспериментов, чтобы обеспечить более стабильные показания.

Тщательный контроль температуры необходим при высокоточных измерениях, чтобы избежать частотных гистерезисных эффектов - зависимости частоты резонатора при конкретной температуре от предшествующей истории температуры

резонатора. Например, часто наблюдается, что кривая зависимости частоты от температуры, полученная при переходе от T1 к T2, не будет совпадать с кривой, полученной сразу после перехода от T2 к T1. Этот эффект должен быть тщательно рассмотрен во время точных определений.

Каждый пользователь QCM должен определить влияние температуры на проводимые эксперименты и либо контролировать температуру соответствующим образом, либо измерять температуру и компенсировать ее.

Полировка электрода

Шероховатость поверхности электрода может вызвать большие кажущиеся массовые нагрузки из-за жидкости, которая задерживается в порах на поверхности кристалла²³. Как правило, оптически полированные кристаллы (средняя шероховатость поверхности 50 Å) необходимы для получения хорошего согласия между теорией и экспериментом во время экспериментов по погружению жидкости. Тест проверки **погружения воды** (ниже) обеспечивает быстрый и простой способ проверить финишную обработку кристалла для применений QCM в жидкостях.

Проверка системы

Сравнение с теоретическими предсказаниями уравнения 6 (и 7) обычно является хорошей отправной точкой при тестировании новой экспериментальной установки QCM100 для жидкости. Описаны две распространенные процедуры "проверки":

- ♦ **Погружение в воду**: для **полированного** кристалла 5 МГц и при условии, что емкость электрода была должным образом компенсирована, ожидается снижение частоты на ~715 Гц и увеличение последовательного резонансного сопротивления на ~380 Ом при переключении с воздуха на полное погружение в воду при температуре 20 °C.
- ♦ Погружение в **глицерин/H₂O**: на **рис. 7** показаны значения изменения сопротивления и частоты, ожидаемые для полированного кристалла 5 МГц, погруженного в серию вязких растворов глицерина/воды при температуре 20 °C. Работа при увеличении концентрации глицерина является отличным тестом экспериментальной установки QCM и должна обеспечивать предсказуемые результаты до более чем 88 % глицерина.

В обеих процедурах согласие между измеренными и ожидаемыми значениями в пределах +/- 25 % обычно считается приемлемым для концентраций глицерина до 70 %.

Частотные сдвиги гораздо больше (то есть, по крайней мере, в два раза) и непредсказуемы для неполированных кристаллов, поэтому они не рекомендуются для проверки системы.

Электрохимические кварцевые микровесы

В большинстве электрохимических экспериментов изменения массы происходят по мере осаждения или потери материала с "рабочего" электрода. Интересно отслеживать эти изменения одновременно с электрохимической реакцией, и QCM является стандартным средством для этого. **В качестве гравиметрического зонда QCM использовался во многих типах электрохимических исследований, включая: подпотенциальное осаждение металлов²⁴, коррозию, образование оксидов, исследования растворимости²⁵, адсорбцию/десорбцию поверхностно-активных веществ²⁶ и изменения проводящих полимерных пленок в ходе окислительно-восстановительных процессов²⁷.**

Основные принципы и приложения QCM в электрохимических процессах были подробно рассмотрены в электрохимической литературе²⁸ и будут лишь кратко рассмотрены в настоящем руководстве. Пожалуйста, обратитесь к списку публикаций в конце этой главы для получения более подробной информации.

Электрохимический аппарат

Принципиальная схема аппарата для проведения электрохимических экспериментов с кварцевыми микровесами (EQCM) приведена на **рис.8**. В этом примере полированный кристалл QCM диаметром 1 дюйм установлен на держателе кристалла с только одним электродом, подвергнутым воздействию проводящего раствора. Держатель кристалла соединен с контроллером кристалла QCM25, а жидкоконтактный электрод соединен с выводом "рабочего электрода" потенциостата (через разъем "смещение грани кристалла" контроллера QCM25). Аналоговый контроллер QCM100 обеспечивает независимые выходы частоты и проводимости, которые считываются и отображаются счетчиком частоты и цифровым мультиметром (или аналого-цифровым преобразователем) соответственно.

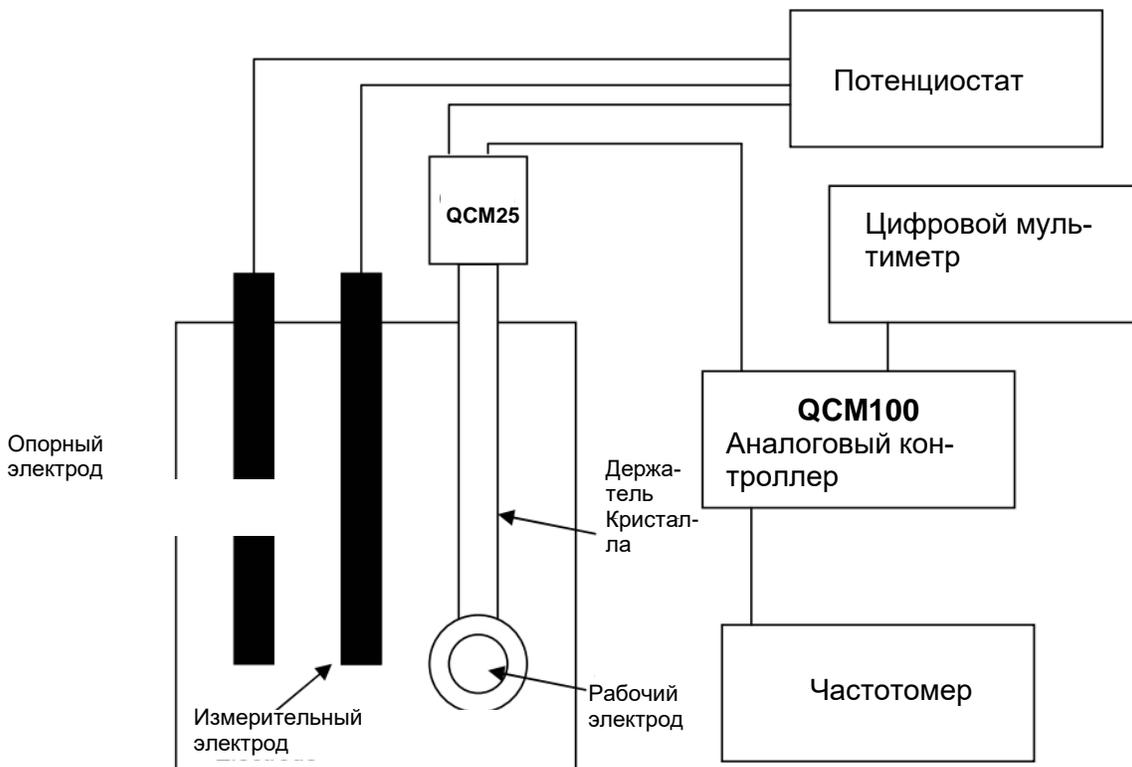


Рисунок 8. Схема аппарата EQCM

ПК (не показан) часто взаимодействует с потенциостатом, частотомером и мультиметром и интегрирует QCM и электрохимические данные в единый программный пакет.

Примечание:

Контроллер кристалла QCM25 содержит трансформатор, изолирующий электрод передней грани кристалла. Это позволяет напрямую подключать поверхность кварцевого кристалла к контакту "рабочего электрода" любого стандартного потенциостата/гальваностата.

С прибором, показанным на **рис.8**, типичный циклический вольтамперометрический EQCM - эксперимент включал бы поступление электрохимического сигнала к рабочему электроду и одновременное измерение тока, протекающего через электрохимическую ячейку, а также частоты колебаний и последовательного резонансного сопротивления кристалла.

На **рис. 9** приведен пример типичного графика вольтамперограммы-массограммы, полученной из 10 ммоль раствора CuSO_4 в 0,1 моль H_2SO_4 с использованием в качестве рабочего электрода кварцевого кристалла с Au покрытием диаметром 1 дюйм, установленного в стандартном держателе.

1mM CuSO₄ in 0.1 M H₂SO₄

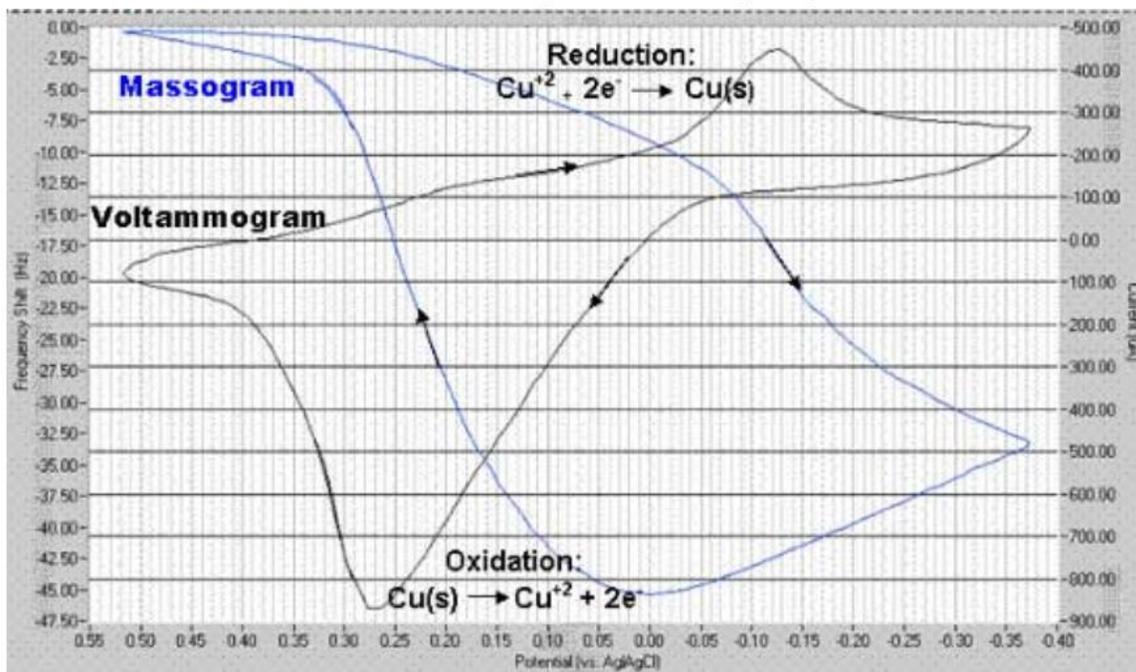


Рисунок 9. Циклическая вольтамперограмма и массограмма данных для осаждения Cu на электрод покрытый золотом Частотно-потенциальная диаграмма показывает снижение частоты

Калибровка

В литературе было убедительно показано, что когда эксперименты включают только относительные частотные сдвиги, которые измеряются в фиксированном растворе, смещение, вызванное вязким нагружением жидкости, оказывает незначительное влияние на точность уравнения Сауэрбри для определения малых изменений массы в твердых отложениях²⁹. Количественная интерпретация данных EQCM в этих случаях основана на сочетании уравнения Сауэрбри (уравнение 1) и закона Фарадея. Первое связывает изменение частоты с изменением массы для **тонких, жестких отложений**, тогда как второй связывает заряд, пройденный через электрохимический эксперимент, с числом молей электролизуемого материала. Таким образом, изменения частоты могут быть связаны с общим пройденным зарядом.

Примером может служить электроосаждение Ag на Pt - электрод кристалла QCM. Заряд Q является интегральной мерой общего числа электронов, доставленных на границу раздела в процессе восстановления. В той мере, в какой каждый подаваемый электрон приводит к осаждению одного атома Ag, должна существовать линейная зависимость между Q и Δf, как это задается уравнением 8:

$$\Delta f = 10^6 \cdot M_w \cdot C_f \cdot Q / (n \cdot F \cdot A) \quad (\text{уравнение 8})$$

где

Δf - изменение частоты, в Гц,
 M_w - кажущаяся молярная масса осаждающего вещества, в граммах/моль,
 C_f - Коэффициент чувствительности Сауэрбри для используемого кристалла (см. уравнение 1),
 Q -интегральный заряд при восстановлении, в Кулонах,
 A - активная зона осаждения рабочего (т. е. жидкоконтактного) электрода, в см^2 ,
 F - постоянная Фарадея: $9,648 \cdot 10^4$ Кл/моль и
 n - число перенесенных электронов для индуцирования осаждения (то есть $n = 1$ для осаждения Ag).
(Коэффициент 10^6 обеспечивает преобразование единицы измерения из мг в C_f в г в M_w)

График " Δf в зависимости от Q " будет выдавать кажущуюся массу на электрон осажденного вещества, если принять во внимание n . Это часто используется для выяснения массовых изменений, сопровождающих окислительно-восстановительные процессы, и, следовательно, очень полезно для характеристики механизмов реакций переноса электронов.

Однако, прежде чем какие-либо расчеты могут быть выполнены на основе уравнения 8, EQCM должен быть откалиброван, чтобы правильно вывести (1) константу пропорциональности C_f уравнения Сауэрбри в решении и (2) для учета эффективной площади рабочего электрода. Это обычно делается с помощью хорошо организованной электрохимической реакции - обычно электроосаждение серебра, меди или свинца на Au или Pt электрод.

Метод калибровки EQCM, предпочитаемый Stanford Research Systems для своей системы QCM100, основан на гальваностатическом осаждении Ag: 50-миллимолярный раствор AgNO_3 в 0,5 моль HNO_3 подвергается восстановительному потенциалу, а Ag осаждается с фиксированной плотностью тока катода 50-500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Катодный ток интегрируется для получения заряда в зависимости от времени. Отличная линейность обычно наблюдается на графиках " Δf от Q " для осадений в пределах 1 $\mu\text{кг}/\text{cm}^2$, что обеспечивает очень надежный способ калибровки константы пропорциональности уравнения 8.

Некоторые процедуры калибровки также описаны в литературе по электрохимии³⁰, пользователи могут ознакомиться со списком публикаций в конце этой главы для получения более подробной информации.

Полимер модифицированные электроды

EQCM широко используется для изучения модифицированных полимером электродов, в частности в качестве гравиметрического инструмента для отслеживания окислительно-восстановительных процессов³¹. Однако для того, чтобы линейное отношение частоты к массе (описываемое уравнением 8) оставалось верным, полимерный верхний слой не должен проявлять никаких изменений жесткости в ходе электрохимического процесса. В противном случае вязкоупругие изменения будут также способствовать изменению частоты, что приведет к



ошибочной интерпретации массовых изменений³². Следовательно, важно определить, влияют ли вязкоупругие свойства полимерной пленки на измерение частоты во время экспериментов с полимерной пленкой!

0.1M Pyrrole in 0.1M HClO₄

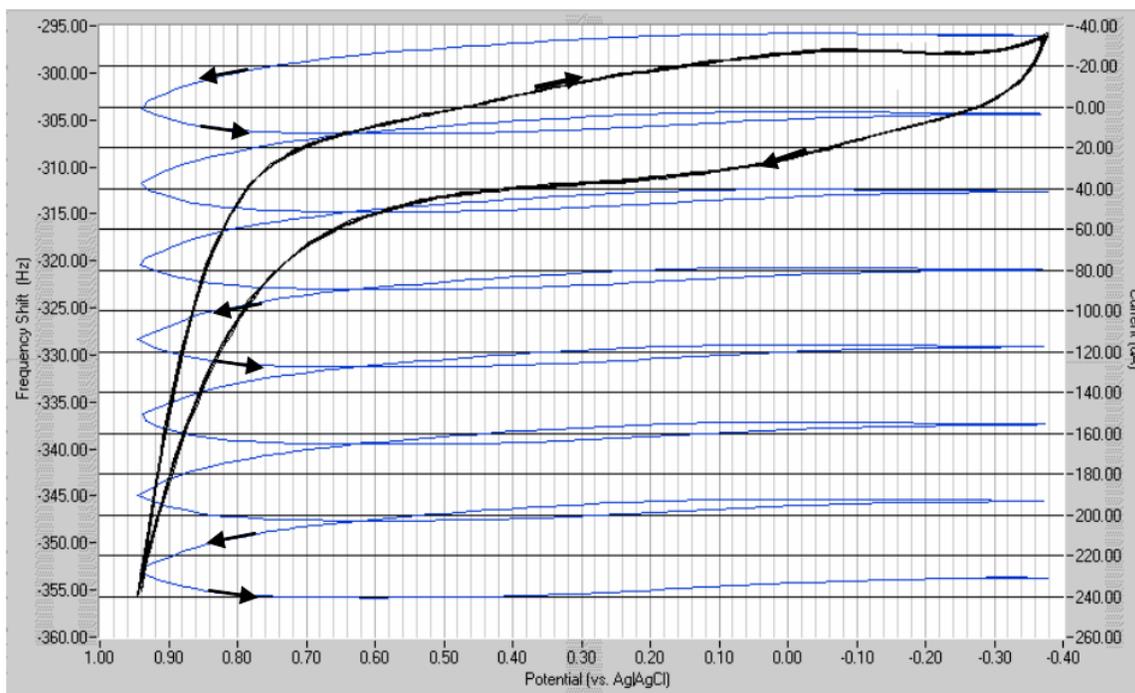


Рисунок 10. Данные вольтамперограммы и массограммы для окисления пиррола с образованием полипиррольной пленки на кристалле датчика QCM с золотым покрытием. В этом эксперименте было проведено семь циклов вольтамперометрии в диапазоне от -0,4 до 0,95 В. Мономер пиррола можно окислить до его радикала при 0,65 В. При этом на поверхности кристалла образуется тонкая пленка полипиррола, что приводит к уменьшению фундаментальной частоты колебаний кристалла. О непрерывном росте пленки свидетельствует необратимое снижение частоты во время сканирования.

Прямой способ обнаружения изменений вязкоупругих свойств окислительно-восстановительных пленок заключается в одновременном контроле последовательного резонансного сопротивления R кварцевого генератора во время электрохимического эксперимента³³. Некоторые теоретические модели³⁴, основанные на одновременном измерении Δf и ΔR , были обсуждены в литературе для распространения гравиметрических измерений EQCM на нежесткие пленки. Вязкоупругий анализ полимерных тонких пленок в системах EQCM сложен тем, что сдвиговая волна существует одновременно в кристалле кварца, вязкоупругой пленке и смежном растворе, поэтому необходимо учитывать отражение сдвиговой волны. Однако, решение этой задачи имело бы смысл, особенно если бы можно было вывести материальные свойства пленки. Это позволило бы соотнести электрохимическое поведение пленки с ее материальными свойствами³⁵.

Уникальным свойством метода QCM является его способность определять массу очень тонких слоев, одновременно давая информацию об их вязко-упругих свойствах. Способность измерять как массовые, так и структурные изменения означает, что можно обнаруживать фазовые переходы, сшивание и набухание в полимерных тонких пленках³⁶.

Химические и биологические датчики

Все, что имеет массу, может генерировать отклик от датчика QCM. Универсальный отклик устройства является причиной широкого спектра применения данной технологии. Однако, недостатком такой универсальной чувствительности является то, что у вас всегда есть большая опасность помех. Для аналитических целей крайне важно найти способы заставить датчик QCM реагировать только на то, что вас интересует (т. е. встроить чувствительность в устройство). Это обычно включает в себя добавление чувствительного слоя на поверхность кристалла³⁷.

Органические полимеры составляют наиболее распространенный тип покрытия, используемого с датчиками QCM из-за их способности обратимо сорбировать пары и жидкости³⁸. В большинстве работ, опубликованных по использованию полимерных покрытий для зондирования паров, акустические свойства полимерного материала игнорировались. Относительная важность массонагружающего и вязкоупругого вкладов пленки в наблюдаемый отклик QCM - это вопрос, который еще предстоит решить.

Ни в одной области применения QCM не наблюдалось такого резкого увеличения в последние годы, как в области биохимического анализа. Устройства QCM обычно используются в качестве биохимических и иммунологических зондов³⁹, а также для исследования и/или мониторинга биохимически значимых процессов. Чувствительное селективное обнаружение биохимически активных соединений может быть достигнуто путем использования антигена-антитела⁴⁰, ферментных субстратов и других пар рецептор-белок. Было рассмотрено потенциальное аналитическое использование этих материалов, особенно в связи с разработкой биохимических сенсоров⁴¹. Исследования QCM предоставили подробную информацию о функционализированных поверхностях, разработанных для широкого спектра применений биочипов и биосенсоров.

Системы QCM регулярно применяются биологами и биохимиками для получения информации о таких процессах, как: (1) адсорбция/десорбция⁴² белка, (2) клеточная адгезия⁴³, (3) белок-белковое взаимодействие, (4) распад полимеров, (5) биообращение и образование биопленок, (6) анализ лекарственных

Список использованной литературы

¹ G. Sauerbrey, Z. Phys. 155 (1959) 206

² Daniel Buttry, "Applications of the QCM to Electrochemistry", in A Series of Advances in Electroanalytical Chemistry, edited by Allen Bard, Marcel Dekker, 1991, p. 23-33.

³ John Henderson, "Electronic Devices. Concepts and Applications", Prentice Hall, NJ, (1991) p. 357

⁴ Например, держатель кристалла QCM10 с кристаллом 1 дюйм, 5 МГц, подключенный непосредственно к контроллеру кристалла SRS QCM25.



- ⁵ C. Chagnard, P. Gilbert, N. Watkins, T. Beeler and David W. Paul, "An electronic oscillator with automatic gain control:EQCM Applications", *Sensors and Actuators B* 32(1996) 129-136.
- A. Arnau, T. Sogorb and Y. Jimenez, "Circuit for continuous motional series resonant frequency and motional resistance monitoring of quartz crystal resonators by parallel capacitance cancellation", *Rev. Sci. Instrum.* 73(7)(2002) 2724.
- ⁶ Например, от выхода проводимости QCM100.
- ⁷ Проводимость обратно пропорциональна сопротивлению: проводимость = 1/сопротивление или сопротивление = 1/проводимость. Единицей сопротивления является Ом [$\text{Ом} = \text{В}/\text{А}$], А единицей проводимости - Сименс ($\text{См} = \text{А}/\text{В}$).
- ⁸ Например, Agilent 34401А с 6-значным разрешением или 3458А с восьмизначным разрешением.
- ⁹ D.R. Denison, "Linearity of a Heavily Loaded Quartz Crystal Microbalance", *J. Vac. Sci. Technol.* 10 (1) (1973) 126
- Klaus H. Behrndt, "Long Term Operation of Crystal Oscillators in Thin-Film Deposition", *J. Vac. Sci. Technol.* 8 (5) (1971) 622.
- ¹⁰ C. Lu and O. Lewis, "Investigation of film-thickness determination by oscillating quartz resonators with large mass load", *J. Appl. Phys.* 43 (1972) 4385.
- Chih-shun Lu, "Mass determination with piezoelectric quartz crystal resonators", *J. Vac. Sci Technol.*, 12(1) (1975) 578.
- ¹¹ D. R. Denison, "Linearity of Heavily Loaded Quartz Crystal Microbalance", *J. Vac. Sci. Technol.* 10 (1973) 126. K. H. Behrndt, "Long Term Operation of Crystal Oscillators in Thin-Film Deposition", *J. Vac. Sci. Technol.* 8 (5) (1971) 622.
- ¹² T. Nomura and M. Okuhara, *Anal. Chim. Acta* 142 (1982) 281.
- ¹³ A. P. M. Glassford, "Response of a Quartz Crystal Microbalance to a liquid Deposit", *J. Vac. Sci. Technol.*, 15 (6) (1978) 1836
- ¹⁴ K. Keiji Kanazawa and Joseph Gordon II, "Frequency of a Quartz Microbalance in Contact with Liquid", *Anal Chem.* 57(1985) 1770
- K. Keiji Kanazawa and Joseph G. Gordon II, *Analytica Chimica Acta*, 175(1985) 99-105.
- ¹⁵ Stephen J. Martin, James J. Spates, Kurt O. Wesendorf, thomas Schneider and Robert J. Huber, "Resonator /Oscillator Response to Liquid Loading", *Anal Chem* 69(1997) 2050.
- ¹⁶ Stephen Martin, Victoria Edwards Granstaff and Gregory C. Frye, "Characterization of a Quartz Crystal Microbalance with Simultaneous Mass and Liquid Loading", *Anal. Chem.* 63 (1991) 2272.
- ¹⁷ Работа в жидкостях требует, чтобы кристалл был установлен в держателе таким образом, чтобы только передняя поверхность кристалла находилась в контакте с жидкостью, обеспечивая в то же время электрическое соединение с обоими электродами.
- ¹⁸ Для чистой воды, при 20 С, $\rho_L: 0,9982 \text{ г см}^{-3}$, а $\rho_L: 1,002 \cdot 10^{-2} \text{ г см}^{-1} \text{ с}^{-1}$.
- ¹⁹ H. Muramatsu, Eiichi Tamiya and Isao Karube, "Computation of Equivalent Circuit Parameters of Quartz Crystals in Contact with Liquids and Study of Liquid Properties", *Anal. Chem.* 60(1988) 2142
- S.J. Geelhood, C. W. Frank and K. Kanazawa, "Transient Quartz Crystal Microbalance Behaviors Compared", *Journal of the Electrochemical Society*, 149(2002) H33-H38.
- Mengsu Yang and Michael Thompson, "Multiple Chemical Information from the Thickness Shear Mode Acoustic Wave Sensor in the liquid Phase", *Anal. Chem.* 65(1993)1158

- ²⁰ S. J. Martin, R. W. Cernosek and J.J. Spates, "Sensing Liquid Properties with Shear-mode Resonator Sensors", in Proceeds from Transducers/Eurosensors IX, Stockholm, Sweden (1995)
- ²¹ Michael Rodahl, Fredrik Hook, Anatol Krozer, Peter Brzezinski and Bengt Kasemo, "QCM setup for frequency and Q-factor measurements in gaseous and liquid environments", Rev. Sci. Instrum. 66(7)(1995)3924.
- ²² S. J. Geelhood, C.W. Frank and K. Kanazawa, "Transient QCM Behaviors Compared", J. of the Electrochemical Society", 149(1)(2002)H33
- ²³ Stephen Martin, et. al. ,"Effect of Surface Roughness on the Response of Thickness-Shear Mode Resonators in Liquids", Anal. Chem., 65 (1993) 2910.
Michael Ward and Edward J. Delawski, "Radial Mass Sensitivity of the Quartz Crystal Microbalance in Liquid Media", Anal. Chem. 63(1991) 886.
- ²⁴ Mark R. Deakin and Owen Melroy, "Underpotential Metal Deposition on Au, monitored in situ with a Quartz Microbalance", J. Electroanal. Chem. 239(1988) 321 O. Melroy, K. Kanazawa, J.G. Gordon II and D. Buttry, "Direct Determination of the Mass of an Underpotentially Deposited Monolayer of Lead on Gold", Langmuir 2(1986)697.
Masahiro Seo, Masaki Aomi and Kengo Yoshida, "A combined Piezoelectric and EQCM study of Underpotential Deposition of Silver on Gold Electrodes", Electrochimica Acta, 39 (8/9) (1994) 1039
Youngran Lim and Euijin Hwang, "An Electrochemical QCM study of Oxygen reduction during the Underpotential Deposition of Lead on a Gold Electrode", Bull. Korean Chem Soc. 17(12)(1996)1091.
- ²⁵ EQCM/Wall Jet Split-Ring Disk Electrode study on Copper dissolution in Chloride Aqueous solution", Anal. Sciences,16(2000)1049
Michael Benje, Matthias Eiermann, Udo Pittermann and Konrad G. Weil, "An improved Quartz Microbalance. Applications to Electrocrystallization and dissolution of Niqel", Ber. Bunsenges, Phys. Chem. 90(1986) 435.
- ²⁶ Jorg Auge, Peter Hauptmann, Frank Eichelbaum and Stephen Rosler, "QCM sensor in liquids", Sensors and Actuators B, 18-19 (1994) 518.
- ²⁷ Adrian W. Bott, "Characterization of Films Immobilized on an Electrode Surface Using the EQCM", Current Separations 18:3(1999)79.
- ²⁸ Mark Deakin and Daniel Buttry, "Electrochemical Applications of the Quartz Crystal Microbalance", Anal Chem, 61(20)(1989)183
Daniel Buttry and Michael Ward, "Measurement of Interfacial Processes at electrode surfaces with the EQCM", Chem. Rev. 92 (6) (1992) 1355
- ²⁹ Wolfgang Stockel and Rolf Schumacher, "In situ Microweighing at the Junction Metal/Electrolyte", Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 91(1987)345.
- ³⁰ C. Gabrielli , M. Keddam and R. Torrei., "Calibration of the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance", J. Electrochem. Soc. 139 (9) (1991) 2657. Примечание: процедура калибровки на основе осаждения Ag на Au электроды.
Graeme Andrew Snook, "Investigation of Solid-State Reactions by Electrochemical and Quartz Crystal Microbalance Measurements" Ph.D. Thesis, 2000, Department of Chemistry, Monash University, Clayton 3168, Melbourne, Australia and Division of Minerals, CSIRO, Clayton South 3169 Melbourne, Australia, under the supervision of Professor Alan Maxwell Bond (Monash) and Professor Stephen Fletcher (CSIRO).

- Доступно для скачивания по адресу: <http://www-bond.chem.monash.edu.au/theses/>
- Примечание: использование ацетата свинца предлагается в качестве лучшей альтернативы осаждению Cu и Ag. Bruckenstein S. and Shay M., "Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution", *Electrochim. Acta* 30 (1985) 1295
- ³¹ Duke Orata and Daniel A. Buttry, "Determination of Ion Populations and Solvent Content as functions of Redox State and pH in Polyaniline", *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3574.
- ³² Michael Ward, "Investigation of Open Circuit Reactions of Polymer Films Using the QCM. Reactions of Polyvinylferrocene Films", *J. Phys. Chem.* 92(1988)2049.
- Charles K. Baker and John R. Reynolds, "A quartz microbalance study of the electrosynthesis of polypyrrole", *J. Electroanal Chem.* 251(1988) 307.
- ³³ Stephen Martin, Victoria Edwards Granstaff and Gregory C. Frye, "Characterization of a Quartz Crystal Microbalance with Simultaneous Mass and Liquid Loading", *Anal. Chem.* 63 (1991) 2272.
- Ralf Lucklum and Peter Hauptmann, "The Df-DR QCM technique: an approach to an advanced sensor signal interpretation", *Electrochimica Acta*, 45(2000) 3907.
- ³⁴ R.A. Etchenique and E. L. Calvo, "Gravimetric measurement in redox polymer electrodes with the EQCM beyond the Sauerbrey limit", *Electrochemistry Communications*, 1(5)(1999)167.
- R. A. Etchenique and E. J. Calvo, "Electrochemical Quartz Crystal Impedance Study of Redox Hydrogel Mediators for Amperometric Enzyme Electrodes", *Anal. Chem.* 69(1997)4833.
- ³⁵ E. J. Calvo, R. Etchenique, P. N. Bartlett, K. Singhal and Santamaria, "Quartz Crystal Impedance studies at 10MHz of viscoelastic liquids and films", *Faraday Discuss.*, 107(1997)141.
- Diethelm Johannsmann, "Viscoelastic Analysis of Organic Thin Films" on quartz resonators", *Macromol. Chem. Phys.* 200 (1999) 501.
- ³⁶ C. E. Reed, K. Keiji Kanazawa and J. Kaufman, "Physical description of a viscoelastically loaded AT-cut quartz resonator", *J. Appl. Phys.* 68 (5) (1990) 1993.
- ³⁷ D. S. Ballantine, R. M. White, S. J. Martin. A. J. Rico, E. T. Zellers, G. C. Frye and H. Woltjen, "Acoustic Wave Sensors: Theory, Design and Physico-Chemical Applications", *Acad. Press, London, UK, 1997. Chapter 5 (Chemical and Biological Sensors), p. 222.*
- ³⁸ G.G. Guilbault and J. Jordan, "Analytical uses of piezoelectric crystals", *CRC Reviews* 19, p. 1-28..
- W. H. King, "Piezoelectric Sorption Detector", *Anal. Chem.* 36 (1964) 1735.
- ³⁹ Iddo Ben-Dov and Itamar Willmer, "Piezoelectric Immunosensors for Urine Specimens of Chlamidia trachomatis Employing QCM Microgravimetric Analysis", *Anal. Chem.* 69(1997) 3506.
- ⁴⁰ A. Hengerer, C. Kosslinger¹, J. Decker, S. Hauck¹, I. Queitsch², H. Wolf and S. Dubel², "Determination of Phage Antibody Affinities to Antigen by a Microbalance Sensor System", *BioTechniques* 26:956-964 (May 1999)
- ⁴¹ G. G. Guilbault, "Analytical uses of immobilized Enzymes: Modern Monographs in Analytical Chemistry", Vol. 2, Marcel Dekker, New York (1984)
- G. M. Minunni, M. Mascini, G.G. Guilbault, B. Hock, "The Quartz Crystal Microbalance as Biosensor. A Status Report on its Future", *Anal. Lett.* 28, 5 (1995), 749.
- S. Tombelli, M. Mascini, "Piezoelectric Quartz Crystal Biosensor: Recent Immobilisation Schemes", *Anal. Lett.* 33(11), 2000, pp. 2129-2151

Kim R. Rogers, "Principles of Affinity Based Biosensors", Molecular Biotechnology 14(2000)109.

⁴² Fredrik Hook, et. al., "Structural changes in hemoglobin during adsorption to solid surfaces: effects of pH, ionic strength and ligand binding", Proc. Natl. Acad. Sci. USA 95 (1998) 12271.

⁴³ C. Fredriksson, S. Kihlman, M. Rodahl and B. Kasemo, "The Piezoelectric Quartz crystal Mass and Dissipation Sensor: A means of studying Cell adhesion", Langmuir, 19(1998) 248.

Ann-Sofie Cans, et. al., "Measurement of the Dynamics of Exocytosis and Vesicle Retrieval at Cell Populations Using a QCM", Anal. Chem. 73(2001)5805.

C. A. Keller and B. Kasemo, "Surface Specific Kinetics of Lipid Vesicle Adsorption Measured with a QCM", Biophysical Journal, 75(1998) 1397

⁴⁴ Wei, W. Z. et. al. , "Selective pharmaceutical analysis technique with sensitive piezoelectric quartz sensors", Anal. Lett. 26 (11) (1993) 2371.

⁴⁵ Storri, S, Santoni, T., Mascini, M., "A piezoelectric biosensor for DNA hybridization detection", Anal. Lett. 31 (11) (1998) 1795.