



石英晶体微天平

——原理与应用

张广照 刘光明◎著



科学出版社

石英晶体微天平

——原理与应用

张广照 刘光明 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书共由 7 章组成,主要介绍了石英晶体微天平的基本原理及其在相关领域中的应用。主要内容包括石英晶体微天平基本原理和石英晶体微天平在界面接枝高分子构象行为、高分子表面接枝动力学、聚电解质多层膜、磷脂膜、抗蛋白质吸附以及纳米气泡表面清洁技术中的应用。本书在介绍石英晶体微天平基本原理的基础上,重点向读者展示了如何利用石英晶体微天平作为一项表征技术去研究界面上的一些重要科学问题。为了便于回答有关疑问,本书的应用例子均选自作者实验室的研究成果。

本书可作为大专院校师生、厂矿企业技术人员的教材或参考书。

图书在版编目(CIP)数据

石英晶体微天平:原理与应用 张广照,刘光明著. —北京:科学出版社,2015.10

ISBN 978-7-03-046027-1

I. ①石… II. ①张…②刘… III. ①石英晶体-微量天平-研究
IV. ①TH715.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 246776 号

责任编辑:张 析 / 责任校对:韩 杨

责任印制:肖 兴 / 封面设计:东方人华

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新科印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 10 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2015 年 10 月第一次印刷 印张:10

字数:200 000

定价:58.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

石英晶体微天平(QCM)技术已经诞生近 60 年,它最初仅用于薄膜微观质量和厚度的测量。随着相关技术的发展,QCM 发展进入了一个新的时代。20 世纪末,瑞典 Bengt Kasemo 等成功研制出带有耗散测量功能的现代石英晶体微天平(QCM-D),使石英晶体微天平技术成为研究液-固和气-固界面现象的有力工具。

早在 2002 年,作者就在国际上率先将 QCM-D 技术用于高分子的构象变化研究,并明确了有关参数在高分子体系中的意义。之后,作者又将该技术应用于大分子在界面的吸附、降解以及相互作用等多方面。令人欣喜的是,国内外同行很快注意到该技术,在过去的十几年中,QCM-D 已广泛应用于物理、化学、生物医学、环境等多个领域。

然而,有关 QCM 技术的专著并不多,尤其是中文版的。为了使更多中国科研人员掌握和利用这一技术,作者认为有必要出版一本有关 QCM 技术的中文版专著,系统介绍其原理和应用。为了便于将来回答有关疑问,本书的应用例子均选用作者实验室的研究成果。需要说明的是,电化学石英晶体微天平(EQCM)目前也已有很多应用,因作者不从事相关工作,本书未涉及 EQCM。

感谢香港中文大学伟伦讲座教授、美国物理学会 Fellow、中国科学院院士吴奇先生长期的指导与帮助! 特别感谢中国科学院院士、复旦大学教授江明先生多年来的教诲与勉励! 感谢曾在本实验室就读的研究生燕云峰、唐业仓、侯毅、谢定海、赵芳、马春风、刘吕丹等所做的贡献! 最后感谢瑞典 Q-sense 公司 Vanilla Chen (陈俊燕)女士多年来的帮助与支持!

本书可作为大专院校师生、厂矿企业技术人员的教材或参考书。由于作者水平有限,错误在所难免,恳请读者批评指正。

作 者

2015 年 9 月

目 录

前言

第 1 章 石英晶体微天平基本原理	1
1.1 发展简史	1
1.2 石英晶体微天平基本原理	1
1.2.1 石英晶体学	1
1.2.2 石英晶体的应力和应变	6
1.2.3 石英晶体的压电效应	7
1.2.4 石英晶体的机械振动	9
1.2.5 Sauerbrey 方程	10
1.2.6 石英压电振子的等效电路	11
1.2.7 QCM 在液相中的测量	14
1.2.8 QCM-D 工作原理	18
参考文献	19
第 2 章 界面接枝高分子构象行为研究中的应用	21
2.1 界面接枝高分子的构象状态	21
2.2 温度诱导的界面接枝高分子构象变化	22
2.3 溶剂诱导的界面接枝高分子构象变化	29
2.4 pH 诱导的界面接枝聚电解质构象变化	42
2.5 盐浓度及种类诱导的界面接枝聚电解质构象变化	48
2.6 频率和耗散因子变化与界面接枝高分子构象行为间的关系	60
参考文献	60
第 3 章 高分子表面接枝动力学研究中的应用	63
3.1 “煎饼”状到“刷”状构象转变	63
3.2 “蘑菇”状到“刷”状构象转变	69
参考文献	75
第 4 章 聚电解质多层膜研究中的应用	78
4.1 温度对聚电解质“层层”组装的影响	78
4.2 pH 对聚电解质“层层”组装的影响	83

4.3	盐浓度对聚电解质“层层”组装的影响	86
4.4	离子种类对聚电解质“层层”组装的影响	90
4.5	链拓扑结构对聚电解质“层层”组装的影响	98
4.6	链刚性对聚电解质“层层”组装以及蛋白质在多层膜表面吸附的影响	102
	参考文献	112
第 5 章	磷脂膜研究中的应用	114
5.1	疏水作用对 PEG 在磷脂双层膜表面吸附的影响	114
5.2	疏水端基长度对 PEG 在磷脂双层膜表面吸附的影响	119
5.3	高分子诱导的磷脂双分子膜到囊泡转变	123
	参考文献	126
第 6 章	抗蛋白质吸附研究中的应用	128
6.1	高分子表面微相分离结构对其抗蛋白质吸附性能的影响	128
6.2	高分子表面水化对其抗蛋白质吸附性能的影响	134
	参考文献	140
第 7 章	纳米气泡表面清洁技术中的应用	142
7.1	基于纳米气泡清洗蛋白质覆盖的表面	142
7.2	结合纳米气泡和表面活性剂提高表面清洁效率	147
	参考文献	152

第 1 章 石英晶体微天平基本原理

1.1 发展简史

1880 年, Jacques Curie 和 Pierre Curie 宣布发现 Rochelle 盐晶体具有压电效应。两年后, 他们发现把 Rochelle 盐晶体放在电场中, 这些晶体同样会表现出反压电效应。然而, 这些发现当时并没有引起人们的注意, 直到第一次世界大战期间, 石英片的压电效应被应用于探测潜水艇后, 才逐渐引起了人们对压电效应的兴趣。1921 年, Cady 利用 X 切型石英晶体制造出世界上第一个石英晶体振荡器。X 切型石英晶体有一个致命缺点, 即受温度影响太大, 因而该切型石英晶体并未被广泛应用。1934 年, 第一个 AT 切型石英晶体振荡器被制造出来。由于 AT 切型石英晶体在室温附近几乎不受温度影响, 因而很快得到了推广应用。起初, 人们只定性地知道当铅笔划过石英晶体表面时, 石英晶体频率会上升。当橡皮擦过石英晶体表面时, 频率会下降, 但对产生这些现象的本质并不清楚。

1959 年, Sauerbrey 建立了有关石英晶体表面质量变化和频率变化的定量关系, 即对于真空或空气中石英晶体表面沉积的均匀刚性薄膜而言, 石英晶体频率变化正比于其表面的质量变化, 这就是著名的 Sauerbrey 方程, 该方程的建立为石英晶体微天平(QCM)的测量提供了理论基础。20 世纪六七十年代, QCM 主要应用于空气或真空中薄膜厚度的检测。1982 年, Nomura 和 Okuhara 实现了在液相中石英振子的稳定振动, 从而揭开了 QCM 在溶液体系中应用的序幕。如今, QCM 已经被广泛应用于生物、医学、化学、物理、环境科学等领域。

1.2 石英晶体微天平基本原理

1.2.1 石英晶体学

众所周知, 晶体与非晶体的区别在于晶体的许多物理特性取决于晶体的方向即各向异性, 而在非晶体材料中物理特性却与方向无关即各向同性。因此在描述石英晶体的物理特性时必须规定方向。理想的石英晶体是六角棱柱型, 两端有六

个柱头面。如图 1.1 所示,棱柱面称为 m 面,柱头面称为 R 面和 r 面。 R 面称为大菱面, r 面称为小菱面。由于石英是对映性晶体, s 面和 x 面用来判断它的左右形态,但在一般晶体上很难见到。

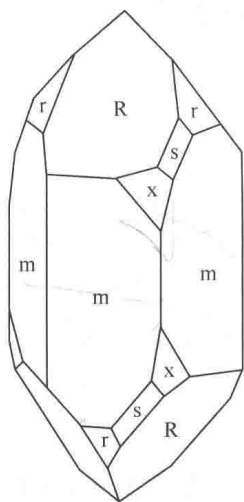


图 1.1 理想石英晶体结构示意图

描述晶体物理特性的系数一般与方向有关,通常需要在晶体内选定参考方向,以便规定系数的数值。这种方向称为晶体轴。石英晶体中常用的轴系有 Bravais-Miller(B-M)轴系[图 1.2(a)]和正交轴系[图 1.2(b)]。B-M 轴系对于规定自然面和原子面较为方便,而正交轴系对于晶体压电和机械特性计算更为方便。下面简要介绍一下这两种坐标系。B-M 轴系有一个 Z 轴和三个 X 轴, X 轴彼此成 120° 角并位于垂直于 Z 轴的平面内。因此,石英的 Z 轴是一种三重对称轴,即当石英晶体绕 Z 轴旋转时,每绕过 120° ,全部物理特性就重复一次。在正交轴系中,直角系的 Z 轴与 B-M 轴系中的 Z 轴相同,直角系的 X 轴是 B-M 轴系的三个 X 轴之一,选择三个轴中的任意一个轴,效果都一样,而 Y 轴则垂直于 X 轴和 Z 轴。石英的 X 轴也称作电轴,更精确地讲,它是一种极轴,因为机械应变能在这个方向引起电极化。如果把石英片切成主面与 X 轴垂直,那么所得到的石英压电振子称为 X 切型振子。 Y 轴不是石英的极轴,此方向的伸长应变不产生电极化效应。需要强调的是,如果在 Y 切型的石英压电振子上施加切应力就能产生电极化,这为一些重要切型(如 AT 切、BT 切)石英压电振子的应用奠定了基础。

图 1.3 为 AT 切石英片子,它是 Y 切石英片子绕 X 轴向右旋转大约 35° 所形成的,此时石英片子的法线与 Z 轴的夹角大约为 55° 。由于这种切型石英振子的频率温度系数(T_f)约为零,即在室温附近,其频率受温度的影响可以忽略,因而,

该切型的石英振子得到了广泛应用。

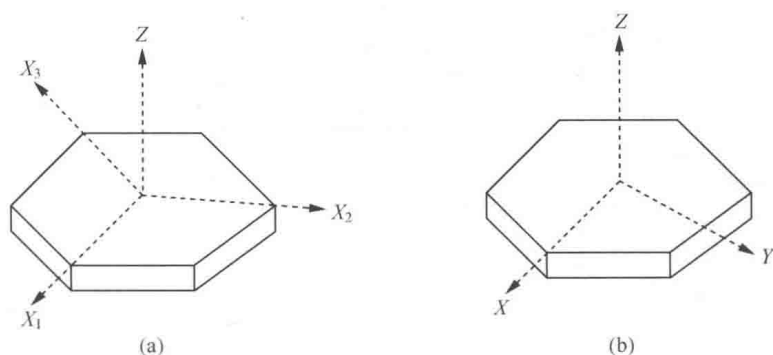


图 1.2 石英晶体在 Z 方向上的垂直截面
(a)B-M 轴系；(b)正交轴系

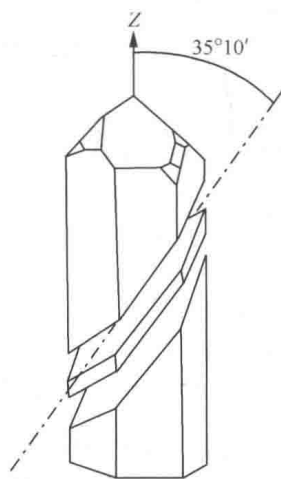


图 1.3 AT 切石英片子

在石英晶体中,已知某一方向的物理特性系数,可以通过轴的旋转来计算任一其他方向的物理特性系数,这对石英压电振子的设计特别重要,因为在石英晶体中电场及波的传播方向往往不与晶体轴平行。下面简要介绍一下这方面的知识,以便理解石英振子的压电效应。在一个正交坐标系中,一个矢量 $\mathbf{V}$ 可以分解成三个分量: V_x, V_y, V_z 。如果此时使坐标系绕着 X 轴旋转 θ 角,则矢量 $\mathbf{V}'$ 在新的正交坐标系 $XY'Z'$ 中可用原坐标系中的三个分量表示如式(1.1):

$$\begin{aligned} V'_x &= V_x \\ V'_{y'} &= V_y \cos \theta + V_z \sin \theta \\ V'_{z'} &= -V_y \sin \theta + V_z \cos \theta \end{aligned} \quad (1.1)$$

如果用矩阵来表示,则可写成式(1.2):

$$\begin{pmatrix} \mathbf{V}'_x \\ \mathbf{V}'_{y'} \\ \mathbf{V}'_{z'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & \sin\theta \\ 0 & -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{V}_x \\ \mathbf{V}_y \\ \mathbf{V}_z \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

同理,坐标系统 Y 轴旋转 ψ 角可得式(1.3):

$$\begin{pmatrix} \mathbf{V}'_{x'} \\ \mathbf{V}'_y \\ \mathbf{V}'_{z'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\psi & 0 & -\sin\psi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\psi & 0 & \cos\psi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{V}_x \\ \mathbf{V}_y \\ \mathbf{V}_z \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

坐标系统 Z 轴旋转 φ 角可得式(1.4):

$$\begin{pmatrix} \mathbf{V}'_{x'} \\ \mathbf{V}'_{y'} \\ \mathbf{V}'_{z'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{V}_x \\ \mathbf{V}_y \\ \mathbf{V}_z \end{pmatrix} \quad (1.4)$$

由于石英晶体具有各向异性,电感应($\mathbf{D}$)和电场强度($\mathbf{E}$)的方向并不一定平行,所以电感应的每个分量都与电场强度的三个分量有关[式(1.5)]:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{D}_x \\ \mathbf{D}_y \\ \mathbf{D}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{E}_x \\ \mathbf{E}_y \\ \mathbf{E}_z \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

式中, ϵ 为介电常数,若以矩阵符号表示: $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$ 。

由于 $\mathbf{D}$ 和 $\mathbf{E}$ 都是矢量,若按上面所述的那样旋转,以 α 代表绕某轴旋转的矩阵,则:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}' &= \alpha \mathbf{D} \\ \mathbf{E}' &= \alpha \mathbf{E} \\ \alpha^{-1} \mathbf{E}' &= \alpha^{-1} \alpha \mathbf{E} = \mathbf{E} \\ \mathbf{D}' &= \alpha \epsilon \mathbf{E} = \alpha \epsilon \alpha^{-1} \mathbf{E}' = \epsilon' \mathbf{E}' \end{aligned}$$

如前所述,石英晶体 Z 轴是三重对称轴,绕 Z 轴转 120° 后各种物理特性保持不变,所以可以得出如下关系:

$$\begin{aligned}
 \epsilon' &= \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} \frac{1}{4}\epsilon_{11} - \frac{\sqrt{3}}{4}\epsilon_{21} & \frac{\sqrt{3}}{4}\epsilon_{11} - \frac{3}{4}\epsilon_{21} - \frac{1}{2}\epsilon_{13} + \frac{\sqrt{3}}{2}\epsilon_{23} & -\frac{\sqrt{3}}{4}\epsilon_{12} + \frac{3}{4}\epsilon_{22} + \frac{1}{4}\epsilon_{12} - \frac{\sqrt{3}}{4}\epsilon_{22} \\ \frac{\sqrt{3}}{4}\epsilon_{11} + \frac{1}{4}\epsilon_{21} & \frac{3}{4}\epsilon_{11} + \frac{\sqrt{3}}{4}\epsilon_{21} - \frac{\sqrt{3}}{2}\epsilon_{13} - \frac{1}{2}\epsilon_{23} & -\frac{3}{4}\epsilon_{12} - \frac{\sqrt{3}}{4}\epsilon_{22} + \frac{\sqrt{3}}{4}\epsilon_{12} + \frac{1}{4}\epsilon_{22} \\ -\frac{1}{2}\epsilon_{31} + \frac{\sqrt{3}}{2}\epsilon_{32} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\epsilon_{31} - \frac{1}{2}\epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \\
 &= \epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

通过计算可以得出式(1.6):

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

因此,若石英片子绕 X 轴旋转至与 Z 轴成 θ 角,则

$$\begin{aligned}
 \epsilon' &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & \sin\theta \\ 0 & -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} \cos^2\theta + \epsilon_{33} \sin^2\theta & (\epsilon_{33} - \epsilon_{11}) \sin\theta \cos\theta \\ 0 & (\epsilon_{33} - \epsilon_{11}) \sin\theta \cos\theta & \epsilon_{11} \sin^2\theta + \epsilon_{33} \cos^2\theta \end{pmatrix}
 \end{aligned} \quad (1.7)$$

式(1.7)对于求 AT 切石英片子的有效介电常数非常有用。例如,AT 石英片子在厚度方向的有效介电常数为:

$$\epsilon'_{22} = \epsilon_{11} \cos^2 35^\circ + \epsilon_{33} \sin^2 35^\circ = 4.54 \quad (1.8)$$

式中, $\epsilon_{11}=4.51$; $\epsilon_{33}=4.60$ 。

1.2.2 石英晶体的应力和应变

应力为单位面积上的受力,其单位是牛顿/米²。应变是形变程度的量度,因此应变无量纲。如图 1.4 所示,应力可以分为张应力和切应力,同理,应变也可以分为纵向应变和切应变。张应力使得 OP 增长了 PQ ,所以纵向应变为 PQ/OP 。同样,切应力产生的位移为 PQ' ,故切应变为 PQ'/OP 。应力和应变之间可通过刚性系数(c)(又称弹性常数)和柔性系数(s)来建立联系,其中应力-应变比称为刚性系数,而应变-应力比则称为柔性系数。应力有六个分量, X_x 、 Y_y 、 Z_z 分别为 X 、 Y 、 Z 方向上的伸长应力, Y_z 、 Z_x 、 X_y 分别为绕 X 、 Y 、 Z 轴的切应力;同理,应变也有六个分量: x_x 、 y_y 、 z_z 、 y_z 、 z_x 、 x_y ,前三个分别为 X 、 Y 、 Z 方向上的伸长应变,后三个分别为绕 X 、 Y 、 Z 轴的切应变。

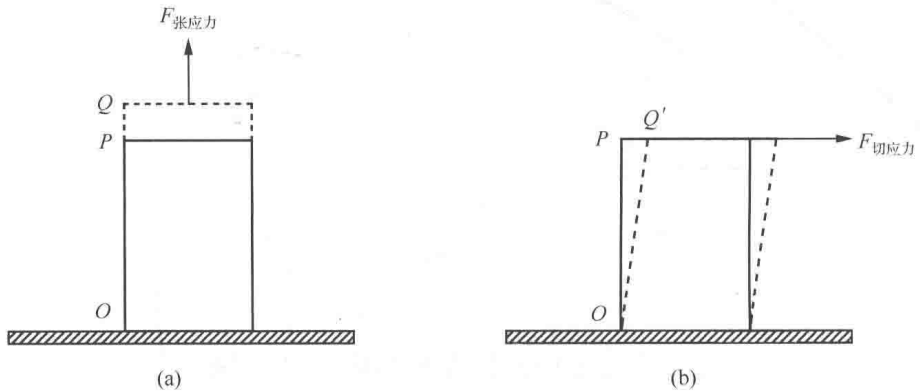


图 1.4 张应力和纵向应变(a)及切应力和切应变(b)

对于晶体材料来说,由于各向异性的影响,要考虑应力的任一分量与应变的任一分量之间的关系。对于一般晶体材料来说,其应力和应变有如式(1.9)的关系:

$$\begin{pmatrix} -X_x \\ -Y_y \\ -Z_z \\ -Y_z \\ -Z_x \\ -X_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_x \\ y_y \\ z_z \\ y_z \\ z_x \\ x_y \end{pmatrix} \quad (1.9)$$

由于石英晶体的对称性,式(1.9)的矩阵可变为式(1.10):

$$\begin{pmatrix} -X_x \\ -Y_y \\ -Z_z \\ -Y_z \\ -Z_x \\ -X_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ c_{14} & -c_{14} & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & c_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{14} & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_x \\ y_y \\ z_z \\ y_z \\ z_x \\ x_y \end{pmatrix} \quad (1.10)$$

AT 切石英片子是 Y 切的片子绕 X 轴向右旋转至与 Z 轴大约成 35° 制成的, 同时 QCM 所使用的石英压电振子的振动是由绕 Z 轴的切应力所产生的绕 Z 轴的切应变激励而成的(图 1.5), 质点在 X 方向振动, 波沿着 Y 方向传播, 即该波为横波。

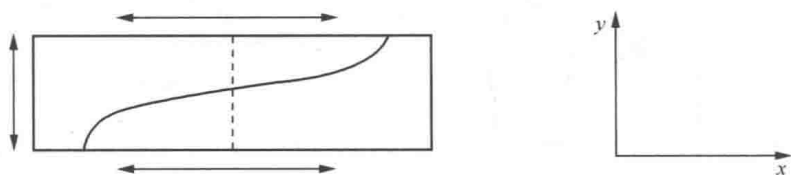


图 1.5 以厚度剪切模式振动的 AT 切石英压电振子

该振动所涉及的刚性系数为 c_{66} , 通过旋转矩阵得到的有效刚性系数为:

$$c'_{66} = c_{44} \sin^2 35^\circ + 2c_{14} \sin 35^\circ \cos 35^\circ + c_{66} \cos^2 35^\circ = 2.93 \times 10^{10} \text{ N/m}^2 \quad (1.11)$$

式中, $c_{14} = -1.791 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$; $c_{44} = 5.794 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$; $c_{66} = 3.988 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$ 。

1.2.3 石英晶体的压电效应

压电(piezoelectricity)就是压力生电的意思。具体来说, 压电是某些晶体上由机械应变而产生的电极化, 这种极化的强弱与应变的大小成正比, 极化的正负随应变的方向而改变。用机械的方法在晶体上引起应变而产生的电极化称为正压电效应; 与此相反, 外加电场也可使晶体受到纵向或切变应力而产生形变, 称为逆压电效应。压电效应起源于偶极子上发生的变化所引起的电场变化, 而逆压电效应则起源于带电粒子在电场中所受到的力。

置于电场中的压电晶体可能受到一种或几种机械应变, 在一定范围内, 应变可以看作与施加的电场成正比, 即 $x = dE$ 。x 为应变, E 为电场, d 为压电应变系数。因此, 晶体材料的广义压电方程如式(1.12)。

$$\begin{pmatrix} x_x \\ y_y \\ z_z \\ y_z \\ z_x \\ x_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{12} & d_{22} & d_{23} \\ d_{13} & d_{23} & d_{33} \\ d_{14} & d_{24} & d_{34} \\ d_{15} & d_{25} & d_{35} \\ d_{16} & d_{26} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (1.12)$$

利用石英晶体的对称性可以得到石英晶体的压电方程如式(1.13)。

$$\begin{pmatrix} x_x \\ y_y \\ z_z \\ y_z \\ z_x \\ x_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & 0 & 0 \\ -d_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & -d_{14} & 0 \\ 0 & -2d_{11} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (1.13)$$

石英晶体的 d 矩阵包含五个非零项,说明其应变特性可以用电场的三个分量来产生。电场的 X 分量产生三类应变: X 方向的伸长应变、 Y 方向的伸长应变以及绕 X 轴在 YZ 平面内的切应变。电场的 Y 分量产生绕 Y 轴的切应变和绕 Z 轴的切应变。前者是 CT 切和 DT 等面切变的基础,而后者是 AT 切和 BT 切等厚度切变的基础。电场的 Z 分量不产生压电应变。

同时,利用 $cd=e$, e 是压电系数,可以从 c 矩阵和 d 矩阵得到 e 矩阵:

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ c_{14} & -c_{14} & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & c_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{14} & \frac{1}{2}(c_{11}-c_{12}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{11} & 0 & 0 \\ -d_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & -d_{14} & 0 \\ 0 & -2d_{11} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{11} & 0 & 0 \\ -e_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ e_{14} & 0 & 0 \\ 0 & -e_{14} & 0 \\ 0 & -e_{11} & 0 \end{pmatrix}$$

在推导石英压电振子的等效电路时,AT 切石英振子的特性取决于 e'_{26} ,它是通过 e 矩阵绕 X 轴旋转得到的。

$$e'_{26} = e_{14} \sin 35^\circ \cos 35^\circ - e_{11} \cos^2 35^\circ = 9.65 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2 \quad (1.14)$$

式中, $e_{11} = 0.173 \text{ C/m}^2$; $e_{14} = 0.040 \text{ C/m}^2$ 。

1.2.4 石英晶体的机械振动

一维系统自由振动的偏微分方程如式(1.15):

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad (1.15)$$

式中, ψ 为振动体中某点相对于平衡位置的位移; v 为对应于位移 ψ 的波动在物体中的传播速度; x 和 t 分别为空间和时间坐标。

在边界条件的约束下解这个偏微分方程可得式(1.16)。

$$\psi_n = A_n \sin\left(\frac{n\pi v}{L}t\right) \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (1.16)$$

式中, A_n 为最大振幅; n 为泛频数; L 为一维长度; $n\pi v/L = \omega_n = 2\pi f_n$, $f_n = nv/2L$, ω_n 代表角频率, f_n 代表频率。对于以横波方式振动的绳子, $n=1, 2, 3, \dots$, 而对于以纵波方式振动的石英棒子, $n=1, 3, 5, \dots$ 。

对于正交坐标系中二维系统振动的偏微分方程如式(1.17)。

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = v^2 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right) \quad (1.17)$$

式中, ψ 是片子平面上或垂直于它的质点位移; v 是波在片子平面上的传播速度, 取决于片子的刚性系数和密度; x, y, t 是空间和时间坐标。

在边界条件约束下的解如式(1.18)。

$$\psi_{nm} = A_{nm} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{m\pi y}{b}\right) \sin(\omega_{nm}t) \quad (1.18)$$

式中, a, b 分别为片子的长和宽; $\omega_{nm} = \pi v \sqrt{\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}}$, 因此, $f_{nm} = \frac{v}{2} \sqrt{\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}}$, $n, m=1, 3, 5, \dots$ 。这类振动主要与 CT 切和 DT 切等以面切变模振动的方形石英谐振器密切相关。对工作于面切变模的石英圆片子压电振子, 由于求解极坐标运动方程涉及贝赛尔函数, 非常复杂, 详细情况可参阅有关专著。

三维系统振动的偏微分方程如式(1.19)。

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = v^2 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) \quad (1.19)$$

在边界条件约束下的解如式(1.20)。

$$\psi_{nmk} = A_{nmk} \sin\left(\frac{m\pi x}{l}\right) \sin\left(\frac{n\pi y}{h}\right) \sin\left(\frac{k\pi z}{w}\right) \sin(\omega_{nmk}t) \quad (1.20)$$

式中, l, w, h 分别为石英片子的长、宽、厚; $\omega_{nmk} = \pi v \sqrt{\frac{n^2}{h^2} + \frac{m^2}{l^2} + \frac{k^2}{w^2}}$, $n, m, k = 1, 3, 5, \dots$ 。如果石英片子的长和宽比其厚度大很多, 则角频率可写成 $\omega_n = n\pi v/h$, $f_n = nv/2h$, 此时该系统类似于—维系统, 可用—维系统近似处理。 $v = (c/\rho)^{1/2}$, c 为石英的刚性系数, ρ 为石英的密度。因此, $f_n = \frac{n}{2h} \sqrt{c/\rho} = \frac{n}{h} K$, K 称为频率常数, 对于 AT 切石英压电振子在厚度方向(Y 方向)传播的横波频率如式(1.21)。

$$f_n = \frac{n}{2h} \sqrt{\frac{c_{66}}{\rho}} = \frac{n}{2h} \sqrt{\frac{2.93 \times 10^{10} \text{ N/m}^2}{2650 \text{ kg/m}^3}} = \frac{n}{h} \times 1663 \quad (1.21)$$

当然, 以横波在厚度方向传播的 AT 切石英压电振子也有可能出现面切变波, 这需要用“能陷”的方法加以消除。对于三维振动系统工作于半径为 r 的圆形石英压电振子时, 利用圆柱坐标列出波动方程, 在边界条件约束下可得式(1.22)、式(1.23)。

$$\omega_{nmk} = v \sqrt{\frac{n^2 \pi^2}{h^2} + \frac{x_{mk}^2}{r^2}} \quad \begin{array}{l} n = 1, 3, 5, \dots \\ m = 0, 1, 2, 3, \dots \\ k = 1, 2, 3, \dots \end{array} \quad (1.22)$$

$$f_{nmk} = \frac{\omega_{nmk}}{2\pi} \approx \frac{nv}{2h} + \frac{vx_{mk}^2}{4n(\pi r)^2} \quad (1.23)$$

式中, x_{mk} 是 m 阶贝赛尔函数的 k 次根。如果片子的半径 r 远大于厚度 h , 则可以简化为一维系统来处理, 即 $f_n = nv/2h = nK/h$ 。如今, AT 切石英压电振子多采用圆形片子主要是因为消除寄生模方面圆形片子比方形片子更为有利。

1.2.5 Sauerbrey 方程

如上所述, 对于 AT 切石英压电振子, 沿厚度方向(Y 方向)传播的剪切波频率与石英片子的厚度成反比, 这为将石英压电振子设计成质量敏感元件提供了一种思路。从式(1.21)可知, 石英压电振子的频率如式(1.24)。

$$f_n = \frac{nv}{2h_q} = nf_0 \quad (1.24)$$

式中, f_0 为基频; h_q 为石英压电振子厚度。如果石英振子厚度由 h_q 变为 h'_q , 则频率变为式(1.25)。

$$f'_n = \frac{nv}{2h'_q} \quad (1.25)$$

频率变化(Δf)可表示为如式(1.26)。

$$\Delta f = f'_n - f_n = \frac{n\omega}{2} \left(\frac{1}{h'_q} - \frac{1}{h_q} \right) = -\frac{n\omega(h'_q - h_q)}{2h_q h'_q} = -\frac{n\omega \Delta h_q}{2h_q h'_q} \quad (1.26)$$

因此,

$$\frac{\Delta f}{f_n} = -\frac{\Delta h_q}{h_q} \quad (1.27)$$

当 $\Delta h_q \ll h_q$ 时, 则:

$$\frac{\Delta f}{f_n} \approx -\frac{\Delta h_q}{h_q} = -\frac{\Delta h_q \rho_q A_q}{h_q \rho_q A_q} = -\frac{\Delta M_q}{M_q} \quad (1.28)$$

式中, ρ_q 和 A_q 分别为石英晶体的密度和石英振子表面面积; ΔM_q 和 M_q 分别为石英振子本身的质量变化和石英振子的质量。Sauerbrey 认为, 对于振子表面微小的质量变化, 外加物质的质量变化(ΔM_f)可以认为约等于石英振子本身的质量变化, 即忽略外加物质与石英的密度差异, 因此可得式(1.29)。

$$\frac{\Delta f}{f_n} = \frac{\Delta f}{nf_0} = -\frac{\Delta M_f}{M_q} = -\frac{\Delta M_f}{h_q \rho_q A_q} = -\frac{\Delta m_f}{h_q \rho_q} \quad (1.29)$$

式中, $\Delta m_f = \Delta M_f / A_q$ 为单位面积的质量变化, 即面密度变化。

将式(1.29)变换形式, 即可得到式(1.30)。

$$\Delta m_f = -\frac{\rho_q h_q}{f_0} \frac{\Delta f}{n} = -C \Delta f \quad (1.30)$$

式中, $C = \rho_q h_q / (nf_0)$ 。式(1.30)就是著名的 Sauerbrey 方程。该方程将石英振子表面质量变化与其本身振动频率变化联系在一起, 从而为 QCM 测量奠定了理论基础。值得指出的是, 此方程通常仅适合于真空或空气中的 QCM 测量, 且石英振子表面均匀刚性薄膜的厚度远小于石英振子的厚度。

1.2.6 石英压电振子的等效电路

从电气工程师的观点来看, 一块石英晶体元件其实是一种二端无源网络。当石英晶体振动于它的一个正常谐振模时, 在石英晶体中会存在两种电流: 电介质位移电流和压电位移电流。电介质位移电流形成的分量比所加电压超前 90° , 这与理想电容器的情况是一样的。压电应变引起的电流分量可以超前或滞后于所加电压, 如果压电位移电流与所加电压同相, 结果就如纯电阻一样, 于是谐振器就像一个纯电阻和一个电容器并联在一起; 如果压电位移电流滞后于所加电压, 即