

第二章 理論基礎

2.1 石英晶體微天秤法(Quartz Crystal Microbalance, QCM)

2.1.1 壓電效應

在1880年，Jacques 與 Pierre Curie 發現當施加一機械應力 (mechanical stress) 於若干晶體 (如quartz、rochelle salt、tourmaline) 時，會使得晶體相對的產生一電位差，此一電位差正比於所施加之應力，而此一現象即為壓電效應 (piezoelectric effect)；此電荷的產生是由於晶體中之原子位移而產生瞬間偶極距所致。而後，Curies 又提出了反壓電效應 (converse piezoelectric effect)，即提供一電壓使其通過晶體，進而使得晶體產生一機械形變 (mechanical strain)。

在單位晶胞內，如果正電荷之幾何中心點與負電荷之幾何中心點不在同一點上時(即晶體結構中不存在著對稱中心)，就會產生電偶極矩 (electric dipole)，將電荷量乘以正負電荷之間的距離，即可得到電偶極矩 (electric dipole moment)，其方向為由負電荷指向正電荷，且單位是庫倫·米 (cl·m)。而單位體積內之總電偶極矩則稱之為極化 (polarization)，其單位為庫倫/米²(cl/m²)。

不具有對稱中心的晶體，在未受力前，正負電荷的中心不在同一點上；但當受到應力作用時，便會使正負電荷產生相對位移，因而產生電偶極矩或電壓，如圖2-1，故壓電效應係由於晶體物質中的單位晶胞內缺乏對稱中心而導致的¹⁸。

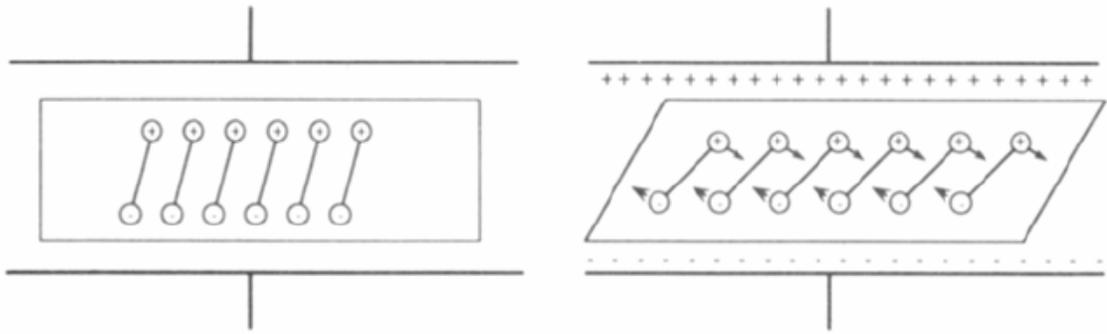


圖 2-1 壓電材料單位晶格示意圖:

電場引起非中心對稱材料的偶極再次定向。剪切變形的方向和範圍決定於施加的偏壓方向和大小。

壓電現象包含了兩種效應，即正壓電效應及逆壓電效應，以下將予以簡要說明：



A. 正壓電效應 (Direct Piezoelectric Effect)

壓電體在極化後，其內部會有電偶極矩形成的極化強度，在壓電體的一端會出現正束縛電荷，另一端會出現負束縛電荷，在束縛電荷的作用下，於電極表面吸附了一層來自外界的自由電荷。若於壓電體上沿著極化方向施一機械應力，則壓電體被壓縮變形，而使其正負電荷間距變小，導致電偶極矩變小，故極化強度減少，則吸附在電極上的自由電荷將有一部份被釋放，而產生放電現象，其釋放電荷多寡與外加應力大小成比例，應力除去後又重新充電；當應力方向相反時，電荷(電壓)的極性亦隨之相反，故此效應乃將機械能轉換成電能。

B. 逆壓電效應 (Inverse Piezoelectric Effect)

若在極化後之壓電體兩端加上與極化方向相同之直流電場，則極化強度會增強，正負電荷間的距離就會增大，壓電體即沿極化方向伸長，而其材料的形變量會依電場的大小而改變；反之，若加與極化方向相反之直流電場，則壓電體會沿極化方向縮短。若所加入者為交流電場，則壓電體的形變方向會隨著交流電場的極性改變而改變。故此效應是將電能轉換成機械能¹⁹。

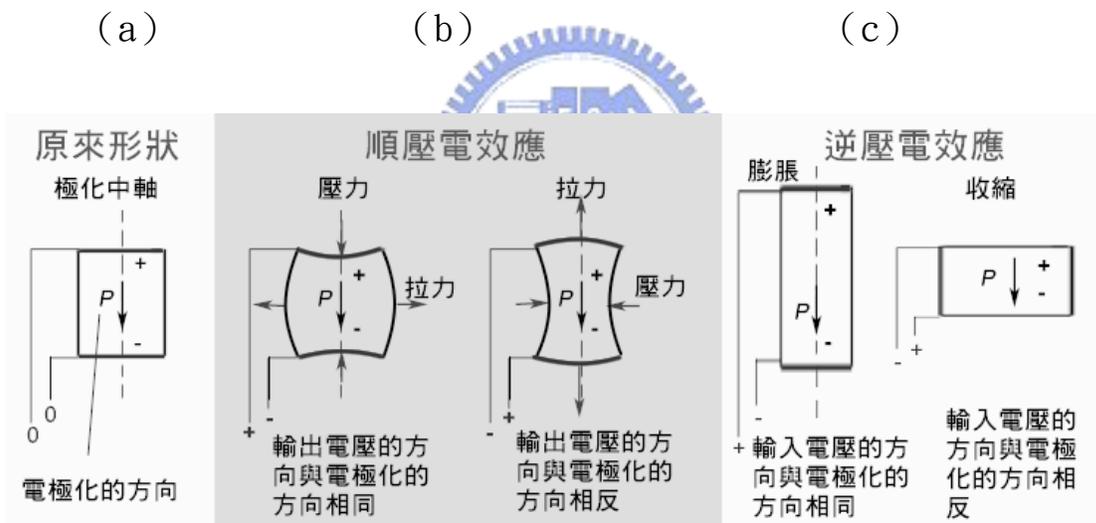


圖 2-2 壓電效應示意圖：

(a) 原來形狀；(b) 順壓電效應；(c) 逆壓電效應

2.1.2 石英晶體的特性

圖2-3為石英晶體的軸系，石英屬於三角晶系，其三重對稱軸又稱為Z軸或光軸(optical axis)；二次對稱軸稱作X軸或電軸(electric axis)；垂直X軸的Y軸亦稱為機械軸(mechanical axis)。一般最常使用的石英晶片是人工長晶方式製造的完美單晶之 α 型石英(α -quartz)，若切割方向不同，則石英晶體的振盪模式亦不相同。在一般常用的石英壓電震盪器中，通常以AT-cut，切割角度為 $(-35^{\circ}15')$ ，的方式切割成薄片而得如圖2-3所示。AT-cut的石英晶片的震盪模式是厚度切力振盪模式(Thickness shear mode)，即表示以AT-cut這種切割方式的石英，其震盪頻率和石英晶體的厚度有關，越薄則共振頻率也就越高，此外，石英晶體的震盪頻率的穩定性極容易受溫度的影響，所以就有各種的切割方式，如圖2-4所示，可以看到在一般室溫下，AT-cut的石英晶體較不受溫度所影響。

一般市售AT-cut的石英晶體，它是由上下兩片的金電極所夾住，用以提供穩定的交流電壓。這個金電極可在垂直於石英晶體表面的方向誘導出震盪電場，使晶體產生震盪且晶體的震盪方向和電場中晶格的方向有關。一般來說震盪頻率與石英晶體的厚度成反比，石英晶體的製作就是由定向的切割完成後在已研磨的方式研磨到所需的厚度，就可以產生所需的震盪頻率。

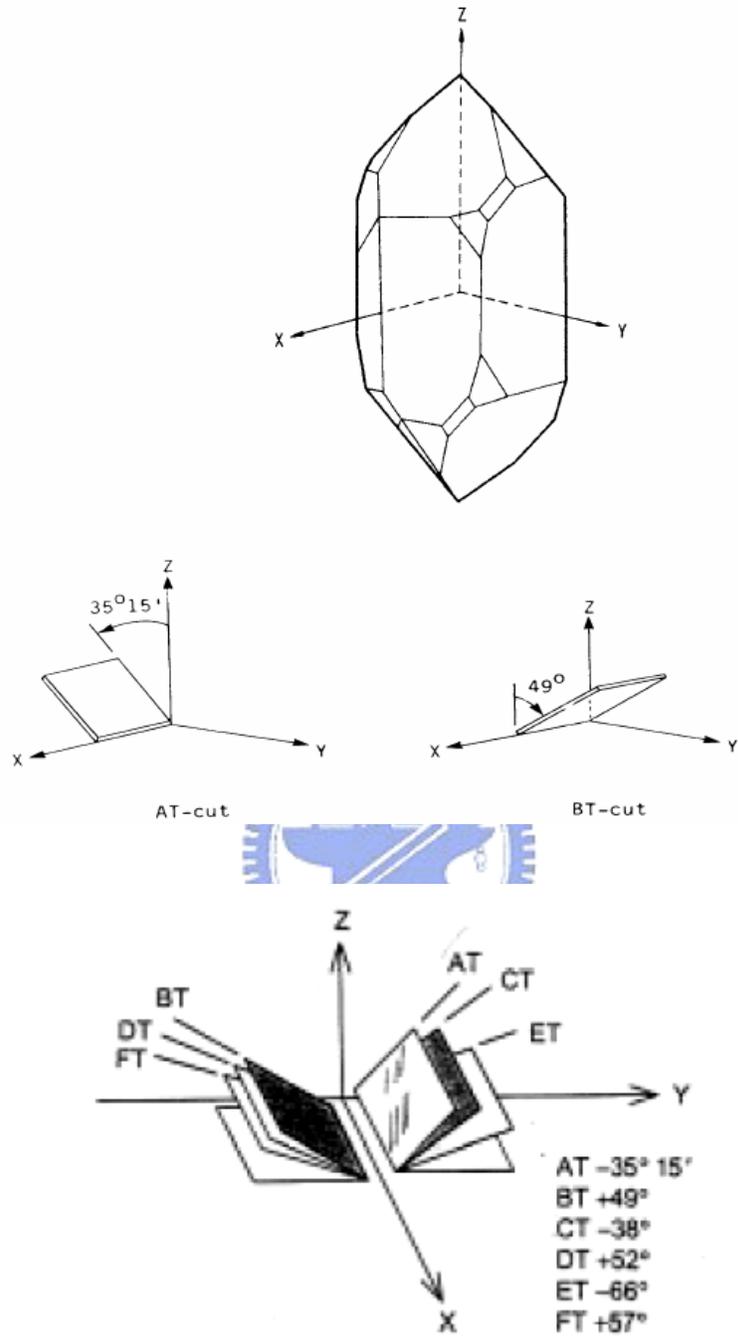


圖 2-3 定義的切割座標系統與不同的切割種類²⁰

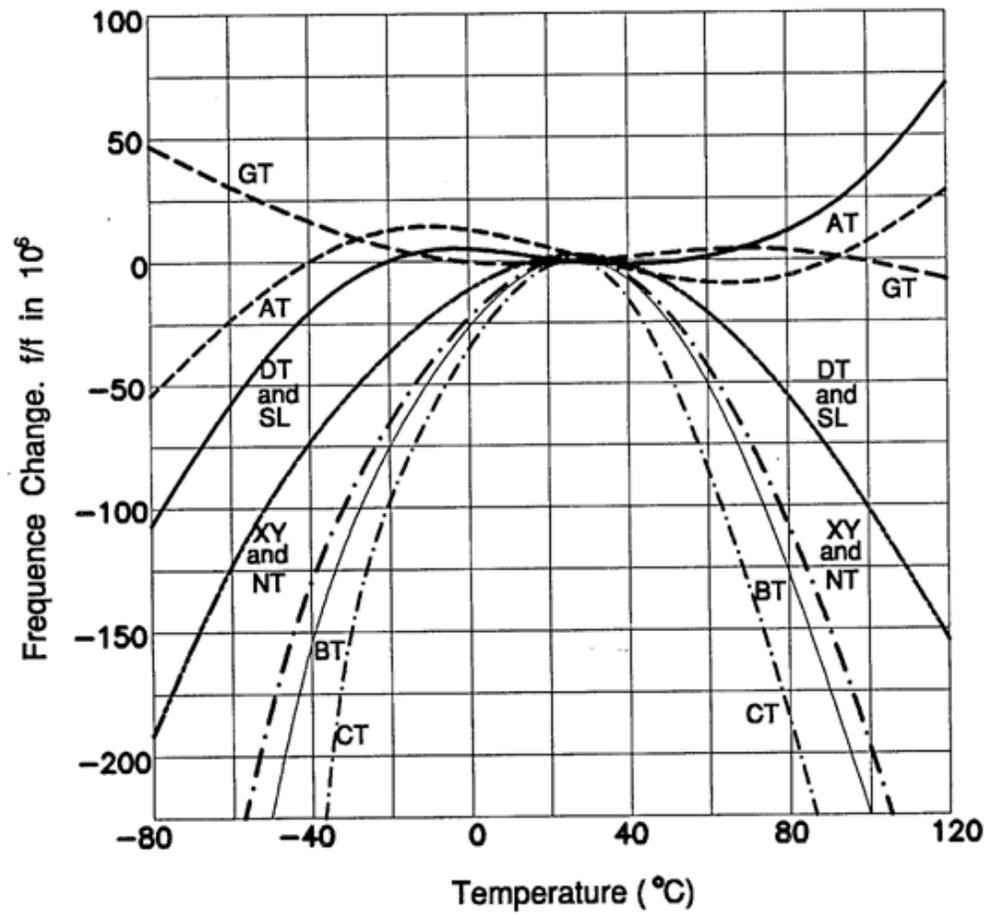


圖 2-4 石英晶體切割方式與溫度的關係圖²¹

2.1.3 QCM原理

QCM主要原理是利用反壓電效應(converse piezoelectric effect)，反壓電效應其實和壓電效應是一體兩面，壓電效應是藉由壓力產生電壓；反壓電效應則是施加一外加電場在壓電晶體表面上，壓電晶體會產生微小的形變；當電壓施加在晶體的兩面時電場會誘導這些非對稱晶體的偶極重新排列(正極朝向電場負極，負極朝向電場的正極)造成切力形變(shear deformation)，在石英中這種形變是有彈性的，若是在石英晶體的兩面施以交流電壓(AC)不斷改變電場方向，就可使得石英晶片產生應變，並如同彈簧般的往覆運動的行為，產生具有特定頻率的震盪，這種由電場所引起晶體機械性形變而產生震盪的現象就稱為反壓電效應。當石英晶體的頻率和交流電場的頻率吻合時，則晶體的振幅可以達最大，並呈現穩定的共振(resonance)現象。利用這種特性，將石英接上電子線路，就可藉由交流電場訊號給予適當的轉換就可以產生精確和穩定的共振頻率。

當石英晶體上的生物元件吸附待測物質後，使得石英晶體的共振頻率下降，可由共振頻率的下降，計算出待測物質吸附多少質量在表面上，再配合待測物質的分子量，則可以得知有多少個分子吸附其上，這也就是石英晶體微天平法被稱為可以直接偵測到待測物的原因了。

2.1.4 震盪頻率與吸附質量的關係式-Sauerbrey Equation

1957年，Sauerbrey推導出吸附在石英晶體上電極表面之質量與頻率之關係：

$$\Delta f = -2f_0^2 \Delta m / A (\rho_q \mu_q)^{1/2}$$

至今仍被廣泛的應用來計算質量之變化量。而此質量感測模式最常被用在QCM 之偵測上，但實際上若要以QCM 來做為計算被吸附物質的質量，則必須基於下列一些假設：

- (1) 被測物質須均勻的覆蓋在石英表面上。
- (2) 石英晶片中之震盪區域須完全覆蓋。
- (3) 被測物質須緊密吸附在石英晶片上。
- (4) 被測物質所覆蓋之面積須為已知。

如此，所吸附之待測物質方能視為晶體厚度增加之一部份而帶入公式中計算。在此理想狀態下之物理模式如圖2-5所示。

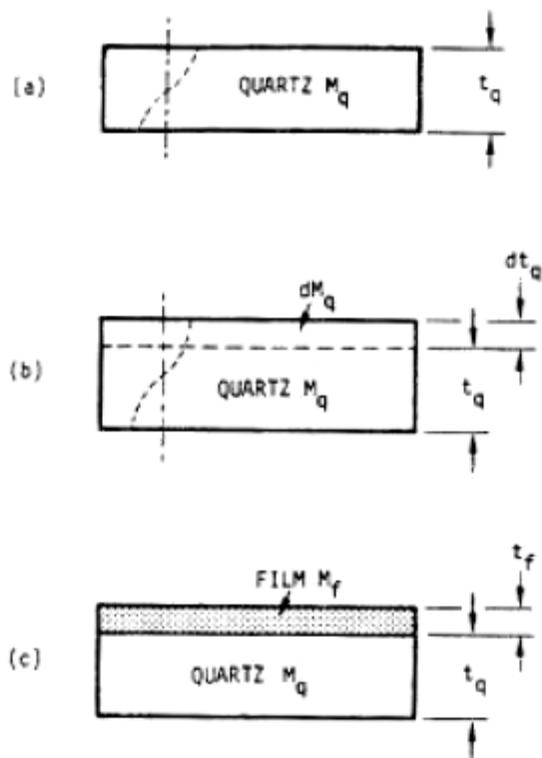


圖 2-5 簡單之 QCM 振盪模式：

(a) 在振盪時，波長相當於石英平板厚度的一半；(b) 石英平板厚度的增加意味著振盪頻率減少（波長增加）；(c) 沈積膜的質量被視為石英質量的一部份。

2.1.4.1 無負載時的 QCM

QCM 為一片 AT-cut 的石英晶體，AT-cut 的 QCM 擁有高頻率穩定度及低溫度敏感度。因為 QCM 需要外加電場的刺激共振，所以其上下各有一片電極，此外當 QCM 應用於生物感測時，會在電極外面再度上一層金，使生物反應更為有效。

QCM 的厚度 h_s 和材料參數（石英剪力硬度 $\mu_q = 2.947 \times 10^{11} \text{g/cm} \cdot \text{s}^2$ 和

石英密度 $\rho_q=2.651\text{g/cm}^3$) 決定QCM的共振頻率 f_N ，

$$f_N = \frac{N \sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}}}{2h_s}, N = 1, 3, 5 \dots \quad (1)$$

其中N為overtone number， $1 = f_N$ 為QCM的基本共振頻率， $3 = f_N$ 為QCM 三倍共振頻率（如圖2-6）。

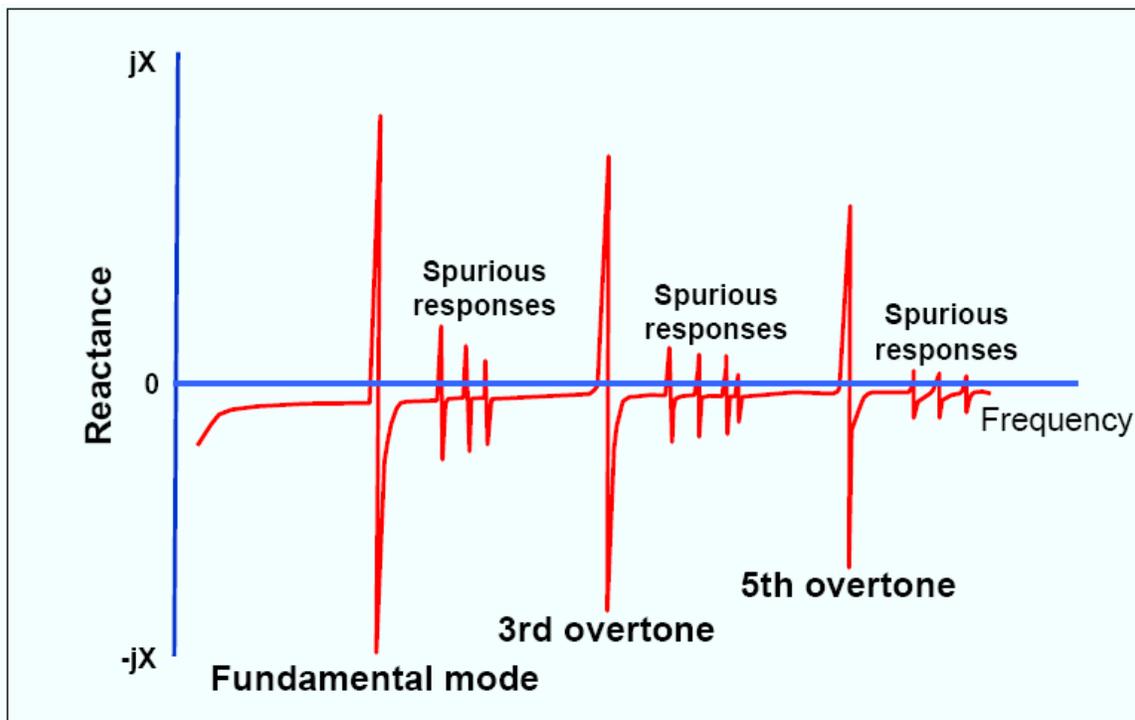


圖 2-6 QCM的共振頻率²²

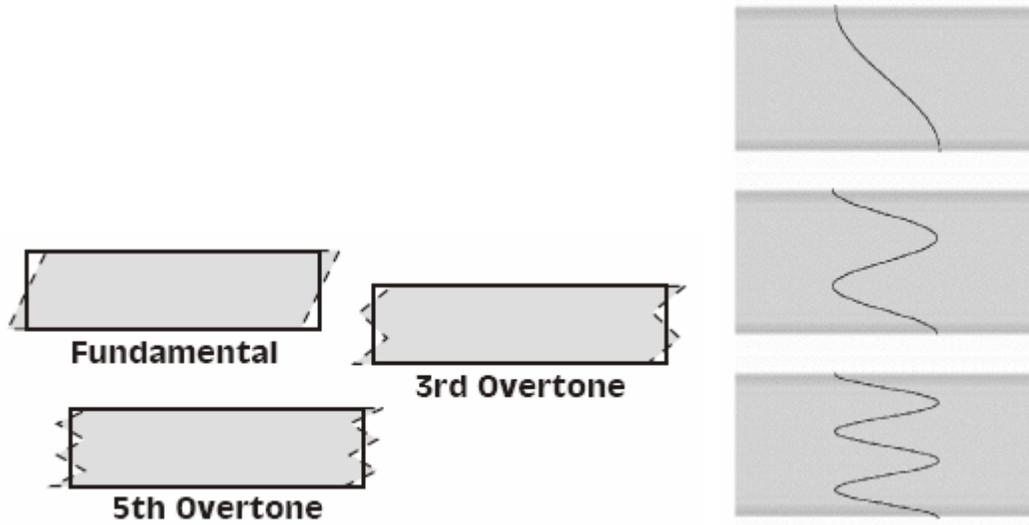


圖 2-7 QCM 的共振頻率在結構上的示意圖



2.1.4.2 理想質量負載於 QCM 表面

當理想質量負載於 QCM 表面（如圖 2-8a），會使 QCM 表面上的質量增加（ $\Delta \rho_s$ ），進而造成 QCM 共振頻率的變化（ $\Delta f_{N,M}$ ）。利用 Sauerbrey equation 可以求出兩者的關係式，詳細的推導如下：

由式 (1) 可得

$$f_N = \frac{N \sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}}}{2h_s} = \frac{N \sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}} \cdot \rho_q}{2h_s \cdot \rho_q} = \frac{N \sqrt{\mu_q \rho_q}}{2\rho_s}$$

其中 ρ_s (g/cm^3) 為單位面積上的質量。

當單位面積上的質量增加 $\Delta \rho_s$ ，會造成共振頻率的變化 $\Delta f_{N,M}$ ，

$$\begin{aligned}
 f_N + \Delta f_{M,N} &= \frac{N\sqrt{\mu_q \rho_q}}{2(\rho_s + \Delta \rho_s)} \\
 \Rightarrow \Delta f_{M,N} &= \frac{N\sqrt{\mu_q \rho_q}}{2(\rho_s + \Delta \rho_s)} - f_N = \frac{N\sqrt{\mu_q \rho_q}}{2(\rho_s + \Delta \rho_s)} - \frac{N\sqrt{\mu_q \rho_q}}{2\rho_s} = -\frac{N\sqrt{\mu_q \rho_q} \cdot \Delta \rho_s}{2\rho_s^2 \left(1 + \frac{\Delta \rho_s}{\rho_s}\right)} \\
 \therefore \frac{\Delta \rho_s}{\rho_s} &\ll 1 \quad \text{and} \quad \rho_s = \frac{N\sqrt{\mu_q \rho_q}}{2f_N} \\
 \therefore \Delta f_{M,N} &= -\frac{N\sqrt{\mu_q \rho_q} \cdot \Delta \rho_s}{2\rho_s^2} = -\frac{N\sqrt{\mu_q \rho_q} \cdot \Delta \rho_s}{2 \cdot \left(\frac{N\sqrt{\mu_q \rho_q}}{2f_N}\right)^2} = -\frac{2f_N^2}{N\sqrt{\mu_q \rho_q}} \cdot \Delta \rho_s \\
 &= -S_{M,N} \cdot \Delta \rho_s \quad (2)
 \end{aligned}$$

式(2)稱為Sauerbrey equation，而 $S_{N,M}$ 為QCM質量負載敏感度。

2.1.4.3 液體負載於 QCM 表面

Kanazawa等人發現，當液體負載於QCM表面會產生一速度場（如圖2-8b），且此速度場的衰減長度 δ 和液體的密度 ρ_L 、黏滯度 η_L 和QCM共振角頻率 ω 有關，

$$\delta = \sqrt{\frac{2\eta_L}{\omega\rho_L}}$$

而 $\delta/2$ 深度的液體會造成 QCM 共振頻率的改變 $\Delta f_{L,N}$ 。所以將

$$\Delta\rho_s = \frac{\delta}{2} \cdot \rho_L$$

代入 Sauerbrey equation 式 (2)，可得：

$$\begin{aligned} \Delta f_{L,N} &= -\frac{2f_N^2}{N\sqrt{\mu_q\rho_q}} \cdot \left(\frac{\delta}{2} \cdot \rho_L\right) = -\frac{f_N^2}{N\sqrt{\mu_q\rho_q}} \cdot \sqrt{\frac{\eta_L\rho_L}{\pi f_N}} = -\frac{f_N^{3/2}}{N\sqrt{\mu_q\rho_q\pi}} \cdot \sqrt{\rho_L\eta_L} \\ &= -S_{L,N} \cdot \sqrt{\rho_L\eta_L} \end{aligned} \quad (3)$$

式 (3) 稱為 Kanazawa equation，而 $S_{L,N}$ 為 QCM 液體負載敏感度。



2.1.4.4 理想質量和液體負載於 QCM 表面

Martin 等人提出當理想質量和液體同時負載於 QCM 表面時(如圖 2-8c)，可視為兩種負載效應的線性疊加，所以由式 (2) 和式 (3) 可得到總頻率變化量 Δf_N ，

$$\begin{aligned} \Delta f_N = \Delta f_{M,N} + \Delta f_{L,N} &= -\frac{2f_N^2}{N\sqrt{\mu_q\rho_q}} \cdot \Delta\rho_s - \frac{f_N^{3/2}}{N\sqrt{\mu_q\rho_q\pi}} \cdot \sqrt{\rho_L\eta_L} \\ &= -S_{M,N} \cdot \Delta\rho_s - S_{L,N} \cdot \sqrt{\rho_L\eta_L} \end{aligned} \quad (4)$$

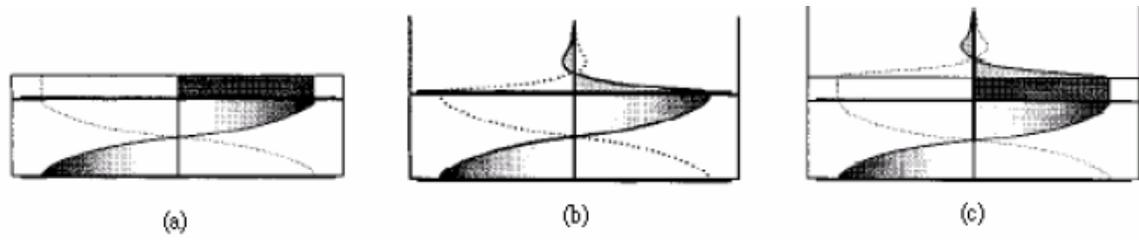


圖 2-8 各種負載於 QCM 表面：

(a)理想質量負載；(b)液體負載；(c)理想質量和液體負載

