

## 5: SENSORI DI MASSA

---

- Misura di massa
- Effetto piezoelettrico
- risonatori piezoelettrici
- Quartz Microbalance
- Relazione massa – frequenza
- Circuito equivalente
- Sensore di gas
- matrici di sensori
- effetto viscoelastico
- Sensore in fase liquida
- Surface Acoustic Wave
- Functionalized cantilevers

### Sensori a variazione di massa

- I processi di adsorbimento comportano un aumento della massa totale del film.

$$\text{isoterma di adsorbimento: } n_{ads} = f(c)$$

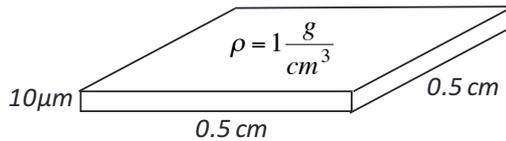
$$\text{variazione di massa: } \Delta m = m_{mol} \cdot n_{ads}$$

- La variazione di massa è misurabile con bilance di sensibilità opportuna
- La trasduzione di massa è "a-specifica": ogni molecola assorbita a qualunque energia e con qualunque meccanismo di interazione contribuisce alla massa totale
  - Purchè il legame sia rigido a sufficienza da mantenere la molecola legata alla superficie.

## Ordine di grandezza della variazione di massa

### Esempio numerico

- Consideriamo uno strato uniforme di polimero e un composto volatile.
- Il coefficiente di partizione del composto volatile nel polimero è  $K=100$ .
- Supponiamo una concentrazione del gas pari a  $100 \text{ mg/m}^3$ 
  - Corrisponde ad esempio a circa 54 ppm di etanolo in aria standard ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ,  $m_{\text{mol}}=46$ ).



$$K = \frac{c_{\text{film}}}{c_{\text{aria}}} \rightarrow c_{\text{film}} = K \cdot c_{\text{aria}} = 10^5 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$$

$$V_{\text{film}} = (0.5 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 10 \cdot 10^{-6} = 0.25 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$$

$$m_{\text{ads}} = V_{\text{film}} \cdot c_{\text{film}} = 0.25 \cdot 10^{-9} \cdot 10^5 = 0.25 \cdot 10^{-4} \text{ mg} = 25 \text{ ng};$$

$$m_{\text{polymer}} = \rho_{\text{polymer}} \cdot V_{\text{film}} = 0.25 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

$$\rightarrow \frac{m_{\text{ads}}}{m_{\text{polymer}}} = \frac{25 \cdot 10^{-9}}{0.25 \cdot 10^{-5}} = 36 \cdot 10^{-4} = 0.36 \text{ ppm}$$

## Massa

- La Massa è una proprietà della materia che si manifesta in due fenomeni distinti: Inerzia e gravitazione (Newton, 1687)
- In principio non c'è nessun motivo per cui la massa nei due fenomeni sia la stessa quantità
  - Massa Inerziale e Massa Gravitazionale

$$F_i = m_i \cdot a \quad a = \frac{d^2 x}{dt^2}$$

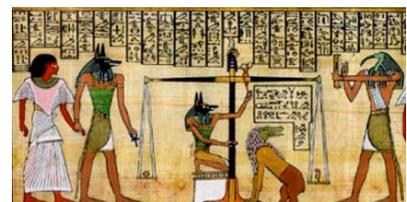
$$F_G = G \cdot \frac{m_{G1}}{r^2} \cdot m_{G2} \quad G = 6.67 \cdot 10^{-11} \frac{\text{N} \cdot \text{m}^2}{\text{Kg}^2}$$

- Esperimenti di Eötvös (1885-1909):  $m_i = m_G$
- Principio di Equivalenza (Einstein, 1907): in un corpo in caduta libera la forza di gravità è annullata dalla forza di inerzia

$$m_i = m_G$$

$$\vec{a} = \vec{a}_i + \vec{a}_G = \vec{\ddot{x}} + G \cdot \frac{M}{r^2}$$

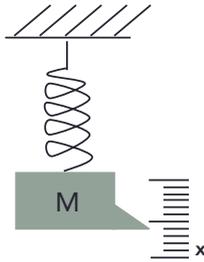
verifica del principio di equivalenza con uno smartphone in caduta libera



la bilancia misura la massa gravitazionale attraverso l'equilibrio dei momenti.

## Due metodi di misura

- Massa Gravitazionale
- **Equilibrio forza gravitazionale e forza elastica della molla.**
- $\Delta m \Rightarrow \Delta x$



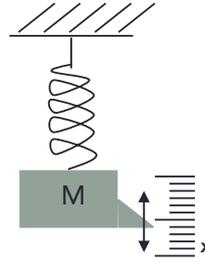
$$m \cdot g = k \cdot x$$

$$(m + \Delta m) \cdot g = k \cdot (x + \Delta x)$$

$$\Delta x = \frac{g}{k} \cdot \Delta m$$

La Sensibilità è proporzionale  
alla accelerazione di gravità  
Dipende dal luogo (spazio=0)

- Massa Inerziale
- **Frequenza di oscillazione dell'oscillatore armonico.**
- $\Delta m \Rightarrow \Delta f$



$$x = x_0 + \delta \cdot \sin(2\pi ft)$$

$$x_0 = \frac{g}{k} m_0$$

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_0 + m}}$$

*Relazione non-lineare!*

Piccole perturbazioni:  $m \ll m_0$  :

$$f(m) = f(m_0) + \frac{df}{dm}(m_0) \cdot m$$

$$f(m) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_0}} - \frac{1}{2} \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_0}} \frac{1}{m_0} \cdot m$$

$$f(m) = f(m_0) - \frac{1}{2} \frac{f(m_0)}{m_0} \cdot m$$

$$\Delta f = f(m) - f(m_0) = -\frac{1}{2} \frac{f(m_0)}{m_0} \cdot m$$

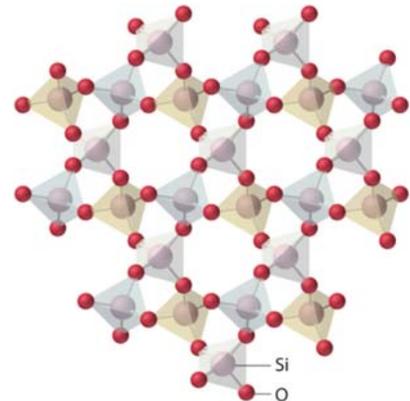
La Sensibilità è proporzionale alla frequenza di  
risonanza a riposo dell'oscillatore.  
Indipendente dal luogo.

## Sensori chimici a trasduzione di massa

- Si basano su risonatori meccanici che variano la frequenza di oscillazione in funzione della massa.
- I risonatori di più alta frequenza sono i modi di risonanza dei cristalli (GHz) che però si manifestano in spostamenti su scala atomica
- L'effetto piezoelettrico consente di realizzare sensori basati su risonatori cristallini.
- I sensori sono differenziati dalla tipologia dei modi di vibrazione
  - Thickness Shear Mode Resonators (TSMR)
  - Surface Acoustic Wave resonators (SAW)
  - thin film bulk acoustic resonator (FBAR)
- TSMR e SAW vengono usati per sensori per fase gassosa e liquida
- Dalla tecnologia del microscopio a forza atomica (AFM) deriva una classe di sensori di massa basati su cantilever vibranti.

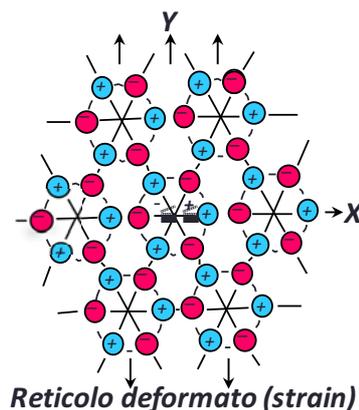
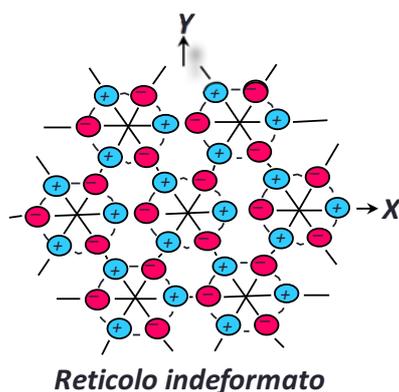
## Effetto Piezoelettrico

- Nel 1880, i fratelli Curie, scoprirono che applicando una deformazione meccanica alla superficie di alcuni cristalli, come la **tormalina** e il **quarzo**, si determina una polarizzazione elettrica proporzionale alla deformazione applicata.
- Questo fenomeno viene detto piezoelettricità dal greco  $\pi\epsilon\zeta\epsilon\upsilon\lambda$  che significa deformare.
- Curie verificò anche il processo inverso: una tensione applicata al cristallo produce una deformazione meccanica.



## Effetto piezoelettrico e struttura cristallina

- Il fenomeno è dovuto alla formazione di dipoli in un materiale cristallino acentrico.
- Il cristallo è formato da almeno due specie atomiche tenute insieme da legame ionico.
- In condizioni di equilibrio i baricentri delle cariche negative e positive coincidono.
- L'applicazione di una forza esterna, lungo alcune direzioni specifiche, deforma il cristallo in modo da sbilanciare i baricentri delle cariche.
- Di conseguenza, nel materiale compare un momento di dipolo che polarizza le superfici esterne del materiale stesso.
- *Affinchè il processo sia efficiente è necessario che non ci siano cariche libere (elettroni) in grado di neutralizzare il dipolo ionico. Per questo è necessario che il materiale sia un dielettrico.*



## Equazioni costitutive della piezoelettricità

- La deformazione meccanica è rappresentata dalla legge di Hooke: relazione tra stress (forza applicata) e strain (deformazione). Il termine di proporzionalità è il modulo di Young
- La deformazione elettrica lega il campo elettrico al vettore di induzione elettrica. Il termine di proporzionalità è la permittività elettrica.
- Nei materiali piezoelettrici le due equazioni sono connesse attraverso la costante piezoelettrica che lega lo strain al campo elettrico e la induzione elettrica allo stress.

Legge di Hooke

$$T_{ij} = c_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + e_{ij} \frac{\partial \phi_i}{\partial x_j}$$

Legge di Induzione Elettrica

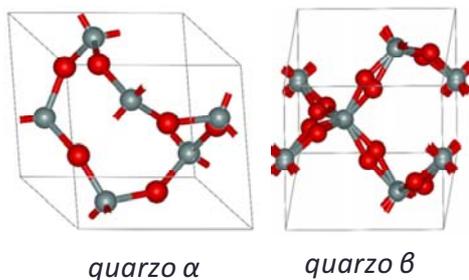
$$D_m = \epsilon_{nm} \frac{\partial \phi}{\partial x_n} + e_{mkl} \frac{\partial u_k}{\partial x_l}$$

*Effetto Piezoelettrico*

- $c_{ij}$ : modulo di Young
- $e_{nij}$ : costante piezoelettrica
- $\epsilon_{nm}$ : permittività elettrica

## Quarzo

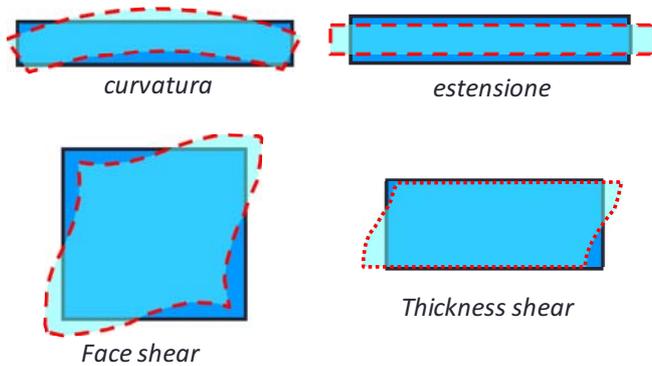
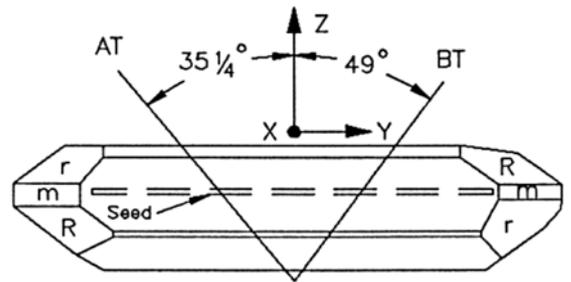
- Il quarzo è la forma cristallina del biossido di silicio ( $\text{SiO}_2$ ). La cella elementare contiene tre molecole di  $\text{SiO}_2$ .
- Il quarzo esiste in due forme cristalline:  $\alpha$  e  $\beta$ . La transizione di fase tra le due strutture avviene a  $573^\circ\text{C}$  (temperatura di Curie). Il quarzo  $\alpha$  è la forma piezoelettrica che quindi si manifesta a temperatura ambiente.



densità a 300K	2.649 g/cm <sup>3</sup>
temperatura di Curie	573°C
modulo di taglio (shear)	2.947 10 <sup>10</sup> Pa
resistività	10 <sup>15</sup> – 10 <sup>16</sup> Ωm
costante dielettrica	3.8
velocità del suono	3750 m/s
costante piezoelettrica	2.3 10 <sup>-12</sup> C/N

## Quarzo: modi e frequenze di vibrazione

- Il materiale tagliato lungo differenti direzioni reticolari è soggetto a differenti modi di vibrazione stazionari.



Cut Type	vibration mode	frequency range
XY	curvatura	1-50 KHz
NT	curvatura	3-10 KHz
X Bar	estensione	40-200 KHz
DT	face shear	100-300 KHz
SL	face shear	350-1100KHz
BT	thickness shear	3-22 MHz
AT	thickness shear	0.8-40 MHz

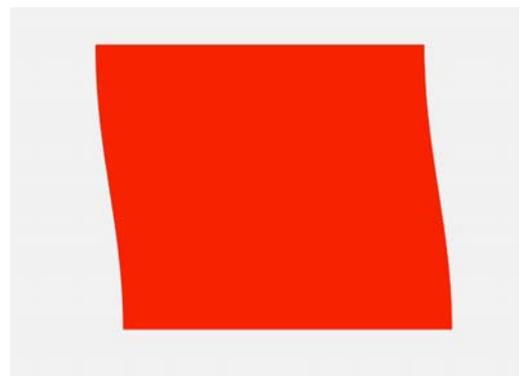
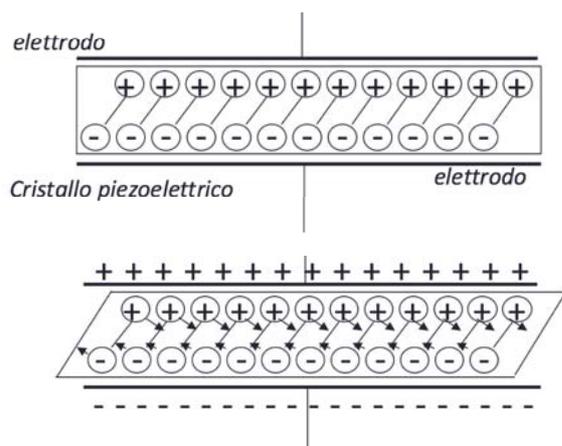
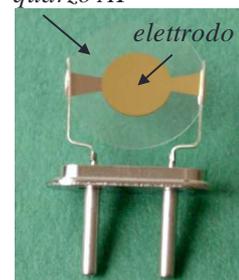
lo shear è lo scorrimento dei piani reticolari.

al taglio AT si ottengono il modo di vibrazione thickness shear e le frequenze di risonanza più elevate.

## Thickness Shear Mode Resonator a.k.a. bulk acoustic wave

- Per sfruttare il modo thickness shear il cristallo di quarzo viene sagomato in forma di lamina.
- Sulle facce sono evaporati gli elettrodi metallici necessari al contatto elettrico.
- Quando l'elettrodo viene polarizzato, gli ioni carichi all'interno del cristallo si spostano deformando il cristallo secondo il modo thickness shear (scorrimento parallelo dei piani reticolari lungo lo spessore).
- La vibrazione meccanica induce a sua volta una polarizzazione elettrica degli elettrodi.

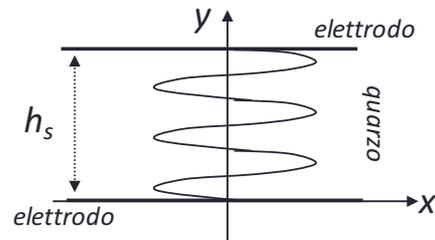
lamina di quarzo AT



## Onde acustiche nel modo TSMR

- Le deformazioni applicate dagli elettrodi alle superfici si propagano nel cristallo come onde acustiche. Le onde si generano nella regione del piezoelettrico a contatto con gli elettrodi.
- Le onde acustiche nel TSMR sono trasversali: l'onda si propaga lungo y (da un elettrodo all'altro) e il cristallo si deforma lungo x.
- Un impulso elettrico che applica una tensione positiva ad un elettrodo e negativa all'altro genera due onde che viaggiano in direzioni opposte.

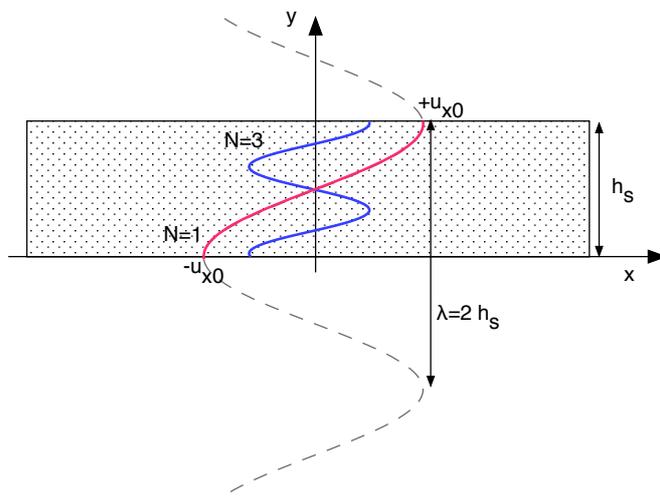
$$u_x(y, t) = (A \cdot e^{jky} + B \cdot e^{-jky}) \cdot e^{j\omega t}$$



- Alla superficie del cristallo, le onde sono riflesse indietro.
- Condizione di risonanza: lungo un percorso chiuso, la variazione totale di fase è uguale a  $2\pi N$

## Onde stazionare

- Il modo thickness shear è caratterizzato dalle sole armoniche dispari
  - $N=1, 3, 5, 7, \dots$
- Le armoniche dispari hanno lo spostamento massimo alla superficie del cristallo
- Conseguenza importante: La propagazione delle onde acustiche del modo thickness shear è sensibile alle perturbazioni superficiali



$$u_x(y, t) = u_{x0} \cdot \cos(k_n \cdot y) \cdot e^{j\omega t}$$

## Frequenza di risonanza nel TSMR

- Consideriamo un percorso chiuso dell'onda acustica
  - la variazione di fase totale lungo il percorso è:

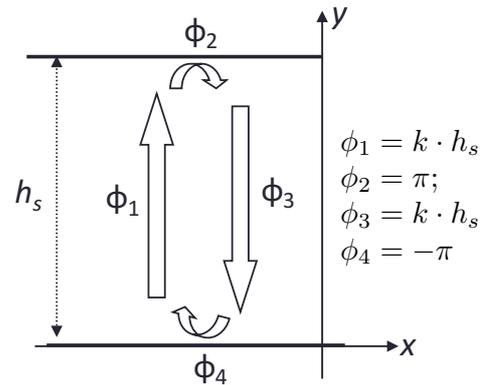
$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\Delta\phi = k \cdot h_s + \pi + k \cdot h_s - \pi = 2 \cdot k \cdot h_s$$

frequenza fondamentale di risonanza ( $N=1$ ):  $\Delta\phi = 2\pi$

$$= 2 \frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot h_s = 2\pi \rightarrow \lambda_0 = 2 \cdot h_s$$

$$f_0 = \frac{v_s}{\lambda_0} = \frac{v_s}{2 \cdot h_s}$$

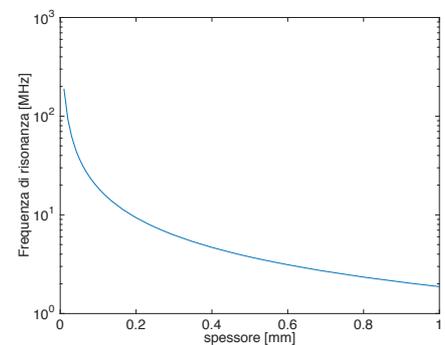


La frequenza è inversamente proporzionale allo spessore della lamina.

$v_s$  velocità di propagazione dell'onda acustica (velocità del suono)

$$v_s = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad \begin{array}{l} \mu: \text{ modulo di taglio} \\ \rho: \text{ densità} \end{array}$$

$$\text{Quarzo: } \mu_q = 2.947 \cdot 10^{10} \text{ Pa; } \rho_q = 2.649 \text{ g/cm}^3 \Rightarrow v_s = 3750 \text{ m/s}$$



## Criterio generale: Frequenza fondamentale di una corda tesa

$$v_s = \sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}} \Rightarrow \sqrt{\frac{T}{\frac{m}{L}}} = \sqrt{\frac{T}{\rho_c s}}$$

$T$  tensione della corda [N]

$m$  massa della corda

$L$  lunghezza della corda

$s$  sezione della corda

$$\Delta\phi = \phi_1 + \phi_2 + \pi - \pi = k \cdot L + k \cdot L + \pi - \pi$$

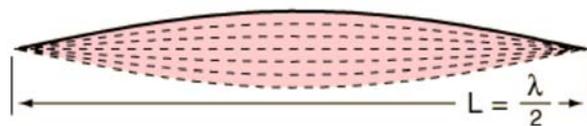
$$k = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda}$$

prima condizione di risonanza ( $N=1$ ):  $\Delta\phi = 2 \cdot \pi$

$$2 \cdot \frac{2 \cdot \pi}{\lambda_0} \cdot L = 2 \cdot \pi \Rightarrow \lambda_0 = 2 \cdot L$$

$$f_0 = \frac{v_s}{\lambda_0} = \frac{v_s}{2 \cdot L}$$

$$f_0 = \frac{1}{2L} \sqrt{\frac{T}{\rho_c s}}$$



	f0 [Hz]	T [Kg]	d [m]	s [m^2]	ro [kg/m^3]
E	82	7.38	1.19E-03	1.1116E-06	388.715055
A	110	7.3	9.10E-04	6.5006E-07	365.385519
D	147	6.63	7.60E-04	4.5342E-07	266.408637
G	196	5.74	1.05E-03	8.6546E-07	67.9700795
B	247	5.84	8.40E-04	5.539E-07	68.0388548
E	330	7.9	7.30E-04	4.1833E-07	68.2731778

## Quantità che modificano la propagazione delle onde acustiche

- In ogni materiale, la propagazione delle onde acustiche è sensibile alla variazione di grandezze meccaniche.
  - Nei materiali piezoelettrici la sensibilità si estende anche alle grandezze elettriche.

$$\Delta f = \frac{\partial f}{\partial m} \Delta m + \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \Delta \varepsilon + \frac{\partial f}{\partial \sigma} \Delta \sigma + \frac{\partial f}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial f}{\partial p} \Delta p + \dots$$

- Proprietà meccaniche
  - $\Delta m$ : variazione della massa solidale con la superficie del cristallo
- Proprietà elettriche
  - Variazione della costante dielettrica ( $\Delta \varepsilon$ ) e della conducibilità ( $\Delta \sigma$ ) della superficie
- Grandezze ambientali
  - Variazione di Temperatura ( $\Delta T$ )  $\rightarrow$  variazione delle costanti del quarzo
  - Variazione di Pressione ( $\Delta p$ )  $\rightarrow$  variazione della forza esercitata dal mezzo sulle superficie del cristallo
- In condizioni normali le variazioni di massa dominano sugli altri contributi.*

## Sensibilità all'incremento di massa caso 1: aumento della massa del cristallo

- Supponiamo di incrementare lo spessore del cristallo di quarzo di una quantità  $\Delta h$ , alla quale corrisponde un incremento della massa totale pari a  $\Delta m = \rho A \Delta h$  ( $A$  area della superficie del cristallo)

$h$ : spessore del cristallo;  $A$ : superficie del cristallo  
 $v_s$ : velocità del suono;  $\mu$ : modulo di shear;  $\rho$ : densità

$$f_0 = \frac{v_s}{2 \cdot h}$$

variazione dello spessore  $\Delta h$

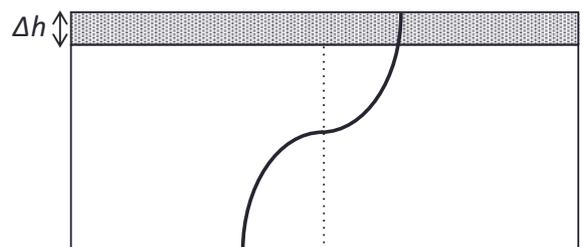
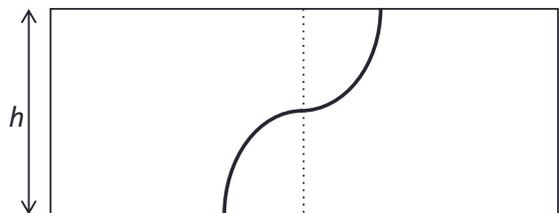
$$\Delta f = \frac{df}{dh} \Delta h = -\frac{v_s}{2 \cdot h^2} \Delta h$$

$$h = \frac{v_s}{2 \cdot f_0}$$

$$\Delta f = -\frac{2 \cdot f_0^2}{v_s} \Delta h$$

$$\Delta h = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A}; v_s = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}$$

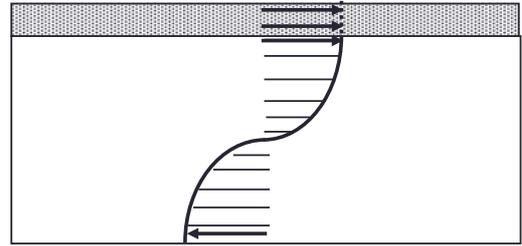
$$\Delta f = -\frac{2 \cdot f_0^2}{A \cdot \sqrt{\mu \cdot \rho}} \Delta m$$



## Sensibilità all'incremento di massa

### caso 2: variazione della massa di un film solidale con la superficie

- Ipotesi: sulla superficie di una delle facce del cristallo è presente uno strato solido di materiale diverso che si muove in sincronia con la superficie del cristallo.
- La presenza dello strato superficiale modifica le condizioni di propagazione dell'onda acustica.
- In particolare aumenta la dissipazione di energia: l'onda acustica deve trascinare del materiale non elastico, che non restituisce l'energia potenziale applicata.
- In conseguenza, si modifica la frequenza di risonanza meccanica.



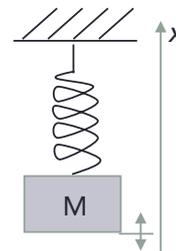
- La condizione di risonanza si verifica quando il massimo dell'energia cinetica è uguale al massimo dell'energia potenziale.

$$T = \frac{1}{2}m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2; \quad U = \frac{1}{2}kx^2;$$

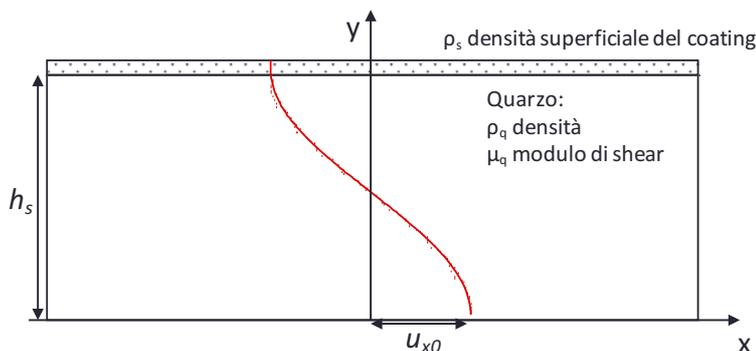
$$T = U \rightarrow \frac{1}{2}m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2}kx^2;$$

$$\text{moto oscillatorio: } x = a \cdot \exp(j\omega t);$$

$$m \cdot (j\omega \cdot \exp(j\omega t))^2 = k \cdot (a \cdot \exp(j\omega t))^2 m \cdot a^2 \omega^2 = k \cdot a^2 \rightarrow \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$



## Densità di energia cinetica e potenziale dell'onda acustica: definizioni



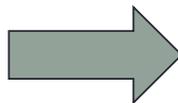
$$\rho_s : \text{densità superficiale} \left[ \frac{M}{L^2} \right]$$

$$\rho_q : \text{densità} \left[ \frac{M}{L^3} \right]$$

Generalizzazione delle definizioni di energia cinetica e di energia potenziale di punti materiali ad un sistema distribuito di masse in movimento.

$$T = \frac{1}{2}mv^2$$

$$U = \frac{1}{2}kx^2$$



Densità di energia cinetica e potenziale

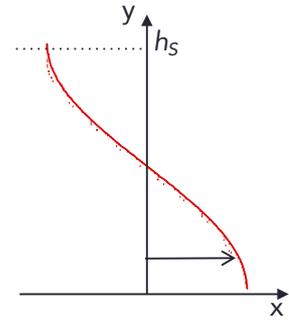
$$T = \frac{1}{2}\rho \sum_i \left( \frac{du_i}{dt} \right)^2$$

$$U = \frac{1}{2}\mu \sum_i \left( \frac{du_i}{dy} \right)^2$$

Condizione di risonanza

$$T = U$$

## Densità di energia cinetica e potenziale dell'onda acustica: calcolo



$$u_x(y, t) = u_{x0} \cdot \cos(k \cdot y) \cdot e^{j\omega t}$$

$$\frac{du_x}{dt} = j\omega \cdot u_{x0} \cdot \cos(k \cdot y) \cdot e^{j\omega t} \Rightarrow \left(\frac{du_x}{dt}\right)^2 = u_{x0}^2 \cos^2(k \cdot y) \cdot \omega^2; k = \frac{\pi}{h_s}$$

$$\text{energia cinetica totale del quarzo: } y = 0 \dots h_s \Rightarrow T_B = \frac{1}{2} \rho_q \cdot \omega^2 \cdot u_{x0}^2 \int_0^{h_s} \cos^2(k \cdot y) \cdot dy = \frac{\omega^2}{2} \cdot \rho_q \cdot u_{x0}^2 \cdot \frac{h_s}{2}$$

$$\text{energia cinetica del coating alla superficie: } y = h_s \Rightarrow T_s = \frac{1}{2} \rho_s \cdot u_{x0}^2 \cdot \omega^2$$

$$\text{energia cinetica totale quarzo+coating: } T = T_s + T_B = \frac{\omega^2}{2} \cdot u_{x0}^2 \left( \rho_s + \rho_q \cdot \frac{h_s}{2} \right)$$

$$\text{energia potenziale: } U = \frac{1}{2} \mu_q \int_0^{h_s} \left[ \frac{d}{dy} u_{x0} \cdot \cos(k \cdot y) \cdot e^{j\omega t} \right]^2 \cdot dy = \frac{1}{2} \mu_q \cdot u_{x0}^2 \cdot k^2 \cdot \int_0^{h_s} \sin^2(k \cdot y) \cdot dy =$$

$$U = \frac{1}{4} \mu_q \cdot u_{x0}^2 \cdot k^2 \cdot h_s$$

## Frequenze di risonanza

Condizione generale di risonanza

$$T = U$$

$$\frac{\omega_0^2}{2} u_{x0}^2 \left( \rho_s + \rho_q \frac{h_s}{2} \right) = \frac{1}{4} \mu_q u_{x0}^2 k^2 h_s$$

caso senza coating

La relazione tra lunghezza d'onda e spessore dipende dal modo di risonanza.

$$\rho_s = 0 \Rightarrow \frac{\omega_0^2}{4} u_{x0}^2 \rho_q h_s = \frac{1}{4} \mu_q u_{x0}^2 k^2 h_s \Rightarrow \omega_0 = k \sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}}$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda_0}; \lambda_0 = 2 \cdot h_s; v_s = \sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}} \Rightarrow f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{2\pi}{2 \cdot h_s} \cdot v_s = \frac{v_s}{2 \cdot h_s}$$

caso con coating superficiale

Il coating non è piezoelettrico, quindi la espressione della energia potenziale rimane invariata e continua a dipendere da  $\omega_0$ .

$$\rho_s \neq 0 \Rightarrow k^2 = \frac{\omega_0^2}{v_s^2} = \frac{\omega_0^2}{\mu_q} \rho_q$$

$$\frac{\omega_0^2}{2} u_{x0}^2 \left( \rho_s + \rho_q \frac{h_s}{2} \right) = \frac{1}{4} \mu_q u_{x0}^2 \frac{\omega_0^2}{\mu_q} \rho_q h_s$$

$$\left( \frac{\omega_0}{\omega} \right)^2 = \frac{1}{2} \left( \rho_s + \rho_q \frac{h_s}{2} \right) \cdot \frac{4}{\rho_q h_s} \Rightarrow \left( \frac{\omega_0}{\omega} \right)^2 = 1 + \frac{2\rho_s}{\rho_q h_s}$$

Il rapporto tra la frequenza non perturbata e la frequenza perturbata va con la radice del rapporto tra la densità superficiale del coating e la densità di volume del quarzo.

## Equazione di Sauerbrey

$$\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2 = 1 + \frac{2\rho_s}{\rho_q h_s} \Rightarrow \frac{f_0}{f} = \sqrt{1 + \frac{2\rho_s}{\rho_q h_s}}; \quad \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{f - f_0}{f_0} = \frac{f}{f_0} - 1 = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2\rho_s}{\rho_q h_s}}} - 1$$

ipotesi di piccole perturbazioni  $\Rightarrow \rho_s \ll \rho_q h_s$

sviluppo in serie nell'intorno di  $\rho_s = 0$ :

$$\Rightarrow \frac{\Delta f}{f_0} = \left(\frac{\Delta f}{f_0}\right)_{\rho_s=0} + \left[\frac{d}{d\rho_s} \frac{\Delta f}{f_0}\right]_{\rho_s=0} \rho_s = \left[-\frac{1}{2} \left(1 + \frac{2\rho_s}{\rho_q h_s}\right)^{-3/2} \frac{2}{\rho_q h_s}\right]_{\rho_s=0} \rho_s$$

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{\rho_s}{\rho_q h_s} \quad f_0 = \frac{v_s}{2h_s} = \sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}} \frac{1}{2h_s}$$

$$\Delta f = -\frac{\rho_s}{\rho_q h_s} f_0 \Rightarrow \Delta f = -\frac{2f_0^2 \rho_s}{\sqrt{\mu_q \rho_q}} \quad \rho_s = \frac{m_s}{A}$$

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu_q \rho_q}} m_s$$

**Equazione di Sauerbrey: La sensibilità alla massa è proporzionale al quadrato della frequenza di risonanza.**

$$\rho_s : \text{densità superficiale} \left[\frac{M}{L^2}\right]$$

$$\rho_q : \text{densità} \left[\frac{M}{L^3}\right]$$

$$f_0 = 20\text{MHz} \Rightarrow \rho_q h_s = 0.245 \frac{g}{cm^2}$$

## Sensibilità rispetto alla densità di massa superficiale

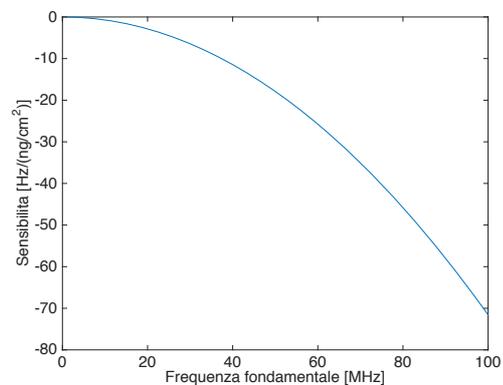
In termini di densità superficiale di massa la sensibilità è indipendente dalle dimensioni del cristallo.

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu_q \rho_q}} m_s = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\mu_q \rho_q}} \rho_s$$

$$S = \frac{\Delta f}{\rho_s} = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\mu_q \rho_q}} \left[\frac{\text{Hz}}{\frac{g}{cm^2}}\right]$$

La sensibilità dipende dalla frequenza fondamentale (cioè dallo spessore del cristallo).

$$\mu_q = 2.947 \cdot 10^{10} \text{ Pa}; \quad \rho_q = 2.649 \frac{g}{cm^3}$$



sensibilità in funzione della frequenza fondamentale

## Sensibilità alla massa e campo inerziale

- Un sistema in moto accelerato genera un campo inerziale analogamente al campo gravitazionale e al campo elettrico

$$\text{campo gravitazionale } F = G \cdot \frac{M \cdot m}{r^2} \quad g = \frac{F}{m} = G \cdot \frac{M}{r^2} \approx 9.8 \frac{m}{s^2}$$

$$\text{campo inerziale } F = m \cdot a \quad a = \frac{F}{m} = \frac{d^2x}{dt^2}$$

- In un TSMR la accelerazione alla superficie è pari a:
  - $x_{max}$  è la ampiezza massima dello spostamento provocato dall'onda

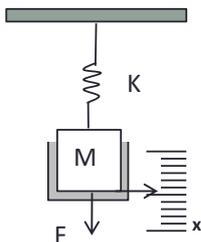
$$a = \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{d^2}{dt^2} [x_{max} \cdot \sin(\omega \cdot t)] = -\omega^2 \cdot x_{max} \cdot \sin(\omega \cdot t) \Rightarrow a_{max} = \omega^2 \cdot x_{max}$$

$$\text{esempio: } x_{max} = 100nm; \omega = 20MHz \Rightarrow a_{max} = 4 \cdot 10^7 \frac{m}{s^2} \cong 4 \cdot 10^6 g$$

- La superficie del risonatore al quarzo è sede di un mega campo inerziale.
  - La sensibilità della "bilancia" è proporzionale alla accelerazione.

## Analogia elettro-meccanica

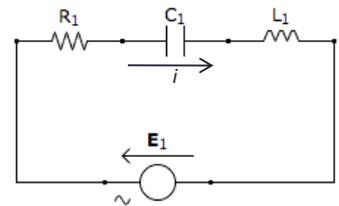
- Il risonatore meccanico ha un comportamento analogo al risonatore elettrico.
  - analogo = sono descritte dalla stessa equazione.



$$F = M \cdot \frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \cdot \frac{dx}{dt} + K \cdot x$$

$$V = L \cdot \frac{di}{dt} + R \cdot i + \frac{1}{C} \cdot \int i \cdot dt$$

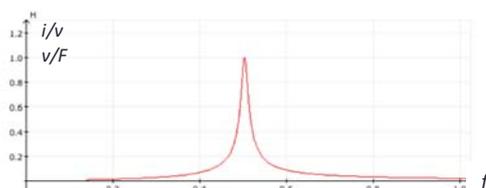
$$= L \cdot \frac{dq}{dt} + R \cdot \frac{dq}{dt} + \frac{1}{C} \cdot q$$



risonatore meccanico	risonatore elettrico	parametri del risonatore meccanico	parametri del risonatore elettrico
Forza applicata	Tensione applicata	Massa	Induttanza
posizione (x)	carica elettrica (q)	Coefficiente di attrito	Resistenza
velocità (dx/dt)	corrente elettrica (dq/dt)	Coefficiente elastico	inverso della Capacità

$$\text{risonatore meccanico: } \omega_0 = \sqrt{\frac{K}{M}}; Q = \frac{1}{\gamma} \cdot \sqrt{M \cdot K}$$

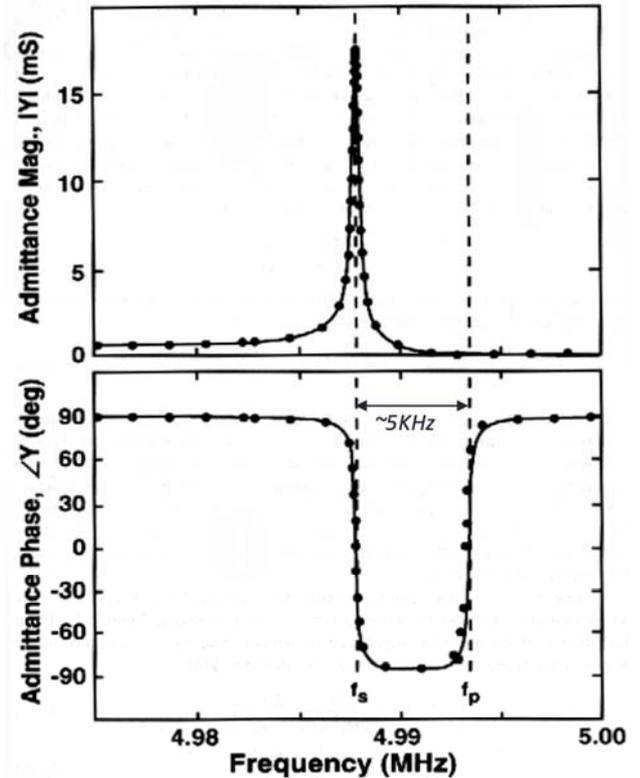
$$\text{risonatore elettrico: } \omega_0 = \frac{1}{\sqrt{L \cdot C}}; Q = \frac{1}{R} \cdot \sqrt{\frac{L}{C}}$$



## Impedenza elettrica del risonatore TSMR piezoelettrico (quarzo)

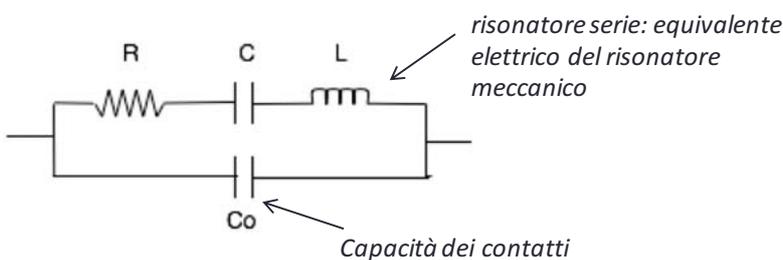
- In un risonatore al quarzo grazie all'effetto piezoelettrico i risonatori meccanico ed elettrico sono associati.
- E' possibile quindi misurare la oscillazione meccanica attraverso la misura della oscillazione elettrica.
- L'andamento in funzione della frequenza del modulo e della fase della impedenza (nel grafico è mostrata la ammettenza  $Y=1/Z$ ) è tipico di un risonatore serie-parallelo:
  - Serie:  $\text{Re}(Y)$  massima e  $f(Y)=0^\circ$
  - Parallela:  $\text{Re}(Y)$  minima e  $f(Y)=0^\circ$

network analyzer



## Circuito equivalente

- Grazie alla presenza dei contatti, il circuito elettrico presenta una capacità aggiuntiva rispetto all'equivalente elettrico del risonatore meccanico,
- Il circuito equivalente che riassume l'equivalente elettrico del risonatore meccanico e dei contatti è il *circuito equivalente di Butterworth - Van Dyke*
  - $C_0$ : capacità statica attraverso gli elettrodi esterni
  - nel ramo con L, C ed R sono rappresentati gli effetti elettrici delle proprietà meccaniche:
    - L: inerzia
    - C: rigidità
    - R: perdite di energia meccanica



Capacità dei contatti

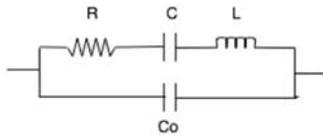


$$C_0 = \epsilon_q \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{A}{h_s} = \epsilon_q \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{A}{v_s} \cdot 2 \cdot f_0$$

$$C_0 = K \cdot A \cdot f_0$$

$$K = 1.79 \cdot 10^{-12} \frac{F}{\text{cm}^2 \text{MHz}}$$

## Modello di Butterworth-Van Dyke



$$Z(\omega) = \frac{\left[ R + \left( j\omega L - \frac{1}{\omega C} \right) \right] \frac{1}{j\omega C_0}}{R + j \left( \omega L - \frac{1}{\omega C} - \frac{1}{\omega C_0} \right)} = \frac{RC + j \left( \omega CL - \frac{1}{\omega} \right)}{\omega C C_0 R - \omega^2 C C_0 L + C + C_0}$$

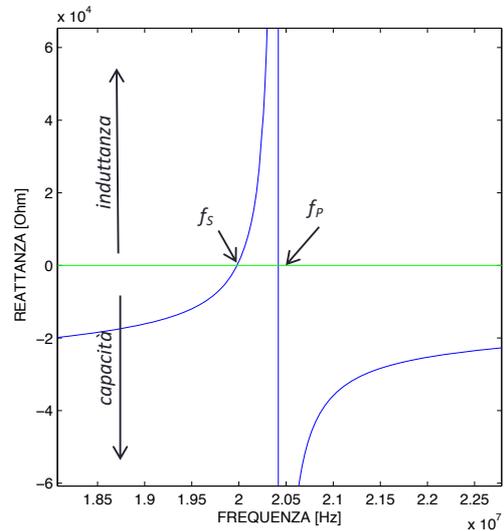
- Il circuito è caratterizzato da due frequenze di risonanza: frequenza di risonanza serie e frequenza di risonanza parallelo

$$f_s = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}; \quad f_p = f_s \cdot \left( 1 + \frac{C}{2(C+C_0)} \right)$$

- La risonanza serie coincide con la risonanza meccanica.
- Da un punto di vista elettrico, il QMB ha un comportamento capacitivo a tutte le frequenze tranne che nell'intervallo compreso tra le due frequenze di risonanza dove il comportamento è induttivo.
- La frequenza del segnale dipende anche dalle impedenze del circuito a cui il QMB è connesso.

esempio parametri tipici

$$\begin{aligned} R &= 6 \, \Omega; & f_s &= 19.98 \text{ MHz}; & \text{area: } A &= 1 \text{ cm}^2 \\ L &= 4 \text{ mH}; & C_0 &= 1.79 \cdot 10^{-12} \cdot A \cdot 19.98 = 0.36 \text{ fF} \\ C &= 15.4 \text{ fF}; & \Rightarrow f_p &= 20.39 \text{ MHz} \end{aligned}$$

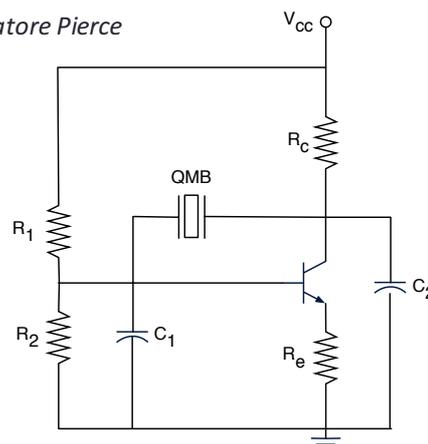


## Circuiti oscillatori per TSMR esempio: oscillatore a 3 punti

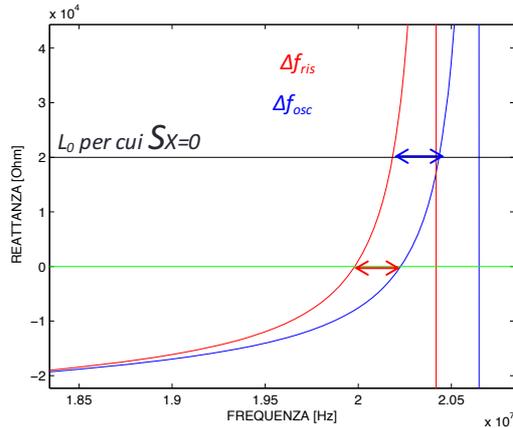
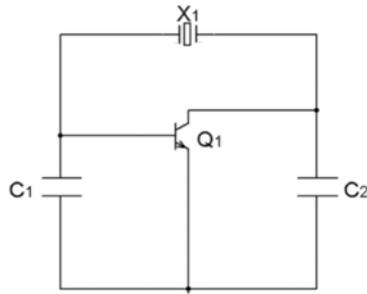
condizione per un segnale oscillante stabile:  $G_{loop} \geq 1$  per  $f=2\pi N$

- La condizione di sfasamento nullo (o pari a  $2\pi$ ) si ottiene ponendo a 0 la reattanza totale, mentre per consentire un guadagno di anello maggiore o uguale a 1, l'amplificatore deve sostenere le perdite di energia del risonatore meccanico.

Oscillatore Pierce



## Frequenza di risonanza elettrica



- Condizione di oscillazione:
  - Alla frequenza di oscillazione è soddisfatta la seguente condizione:

$$X_{C1} + X_{QMB} + X_{C2} = 0$$

- Per questo scopo, la reattanza del quarzo deve essere equivalente ad una induttanza.
- Nell'intervallo tra  $\omega_s$  e  $\omega_p$  il quarzo presenta, al variare di  $\omega$ , tutti i valori di L. Il valore richiesto dalla condizione di oscillazione impone la frequenza di oscillazione del segnale.
- Per piccole variazioni, la variazione di questa frequenza ( $\Delta f_{osc}$ ) coincide con la variazione della frequenza di risonanza meccanica ( $\Delta f_{ris}$ ).

## Quartz Micro-Balance

sensori per il controllo della crescita di film sottili

accessorio delle macchine di crescita di film sottili (sputtering, evaporatori,...)

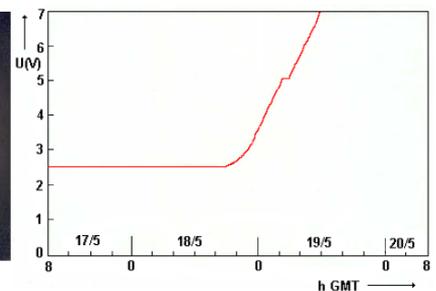


Misura delle polveri nello spazio interplanetario

Saliut-6 14-21 maggio, 1981

misura delle particelle emesse durante una esplosione solare (vento solare a 700 Km/h)

8.62  $\mu\text{g}$  di deposito

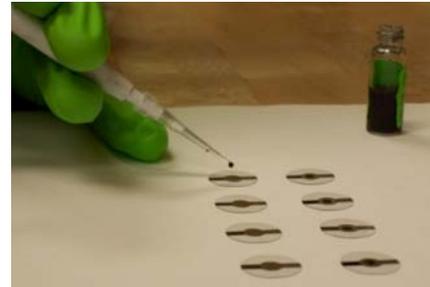
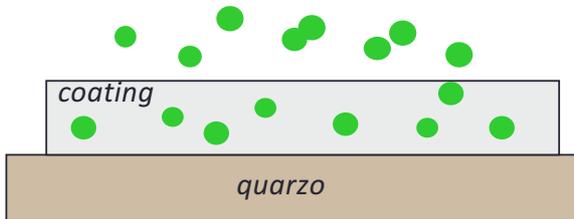


2004

Sonda Rosetta equipaggiata con QMB per la misura delle polveri nella coda di una cometa.

## QMB come sensore chimico

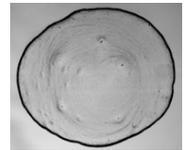
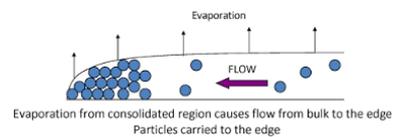
- Per rendere sensibile il QMB è necessario ricoprirlo con uno strato (coating) di materiale adsorbente.
- Questi materiali sono in genere polimeri e film di molecole organiche
- Il sensore di massa fornisce una segnale proporzionale al numero di molecole adsorbite secondo la massa molecolare della specie .



$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu_q\rho_q}}m_s = -K_s \cdot m_s$$

$$f = f_0 - K_s \cdot m_{\text{coating}} - K_s \cdot m_{\text{absorbed}}$$

### Coffee rings



## Funzionalizzazione per spray-casting

La frequenza di oscillazione misurata in tempo reale fornisce una misura della quantità di massa depositata sul sensore.

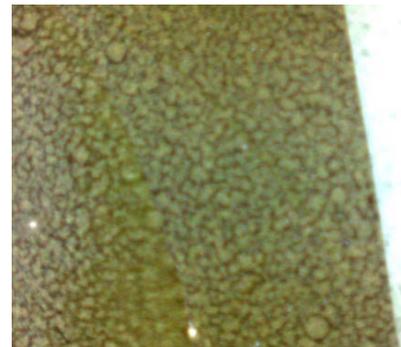
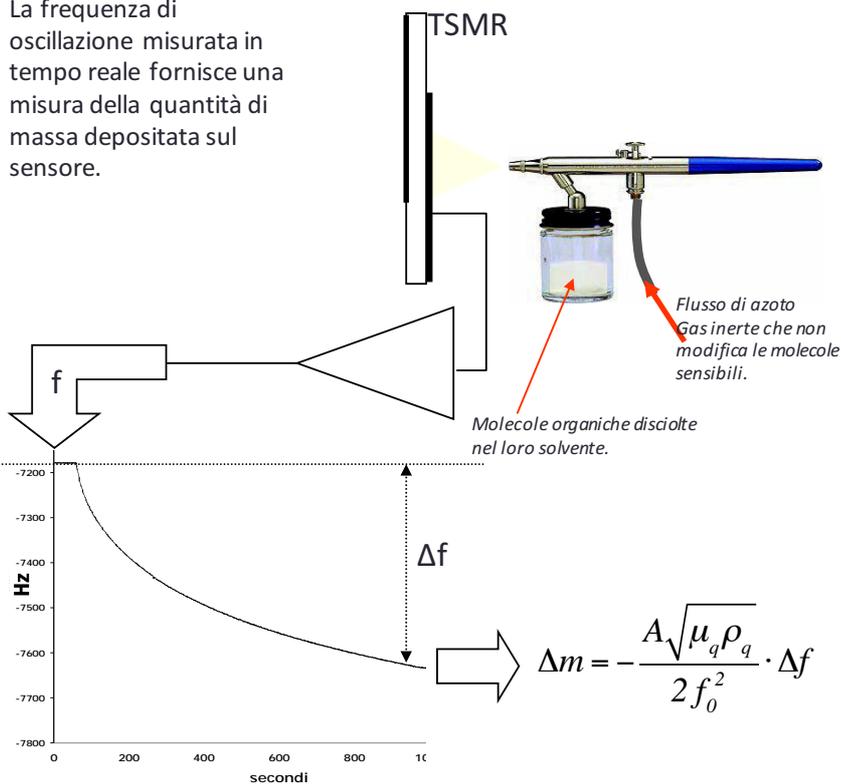
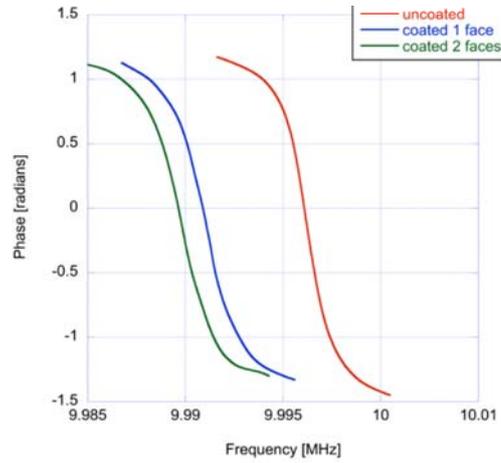
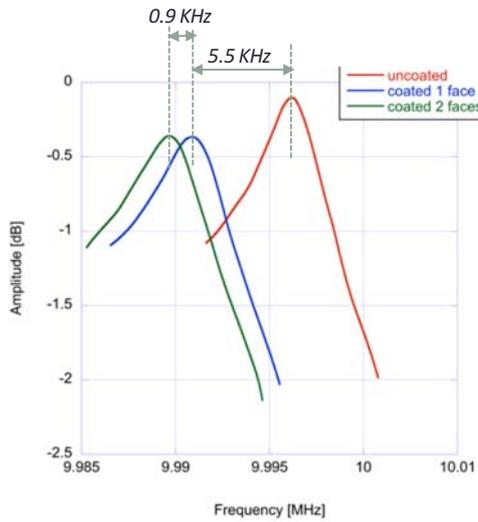


Immagine della superficie al SEM (scanning electronic microscope)

# TSMR variazione dell'impedenza in funzione del coating

- Nel quarzo coated la risonanza si conserva ma aumentano le perdite
- Per massimizzare l'area di assorbimento, si funzionalizzano entrambe le superfici del QMB.
- A parità di materiale depositato si osserva una piccola differenza nella frequenza fondamentale.



## 1. cristallo di quarzo: risonatore meccanico



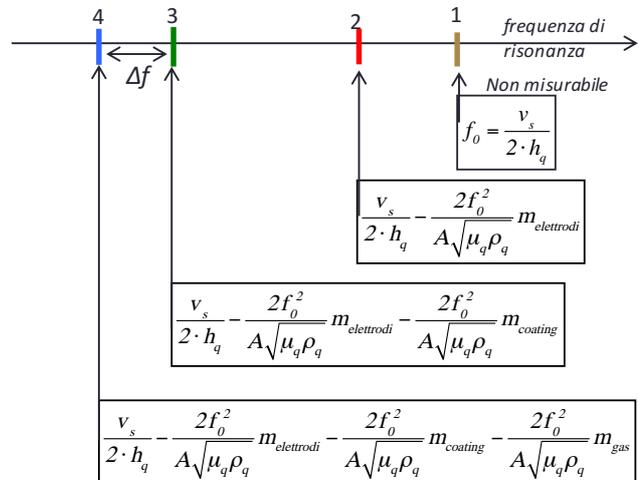
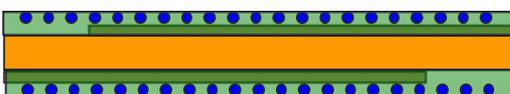
## 2. deposizione degli elettrodi: risonatore elettrico



## 3. coating sensibile: risonatore caricato meccanicamente



## 4. sensore chimico: assorbimento molecolare



segnale sensibile: 
$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu_q\rho_q}} m_{\text{gas}} = K \cdot C_{\text{gas}}$$

## Sensibilità e risoluzione

$$\mu_q = 2.947 \cdot 10^{10} \text{ Pa}; \rho_q = 2.649 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 2649 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

$$f_o = 20 \text{ MHz};$$

$$\text{diametro quarzo} : 7 \text{ mm} \Rightarrow A = 1.54 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$\Delta f = -\frac{2f_o^2}{A\sqrt{\mu_q\rho_q}} m_s$$

$$\frac{\Delta f}{\Delta m} = S_m = -\frac{2 \cdot f_o^2}{A\sqrt{\mu \cdot \rho}} = -0.58 \frac{\text{Hz}}{\text{ng}}$$

- Considerando un valore nominale di 1Hz di risoluzione per la misura di  $\Delta f$ . (1Hz di variazione su 20 MHz). Si ha una risoluzione di massa pari a:

$$\Delta m_{ris} = \frac{\Delta f_{err}}{|S|} = \frac{1}{0.58} = 1.7 \text{ ng}$$

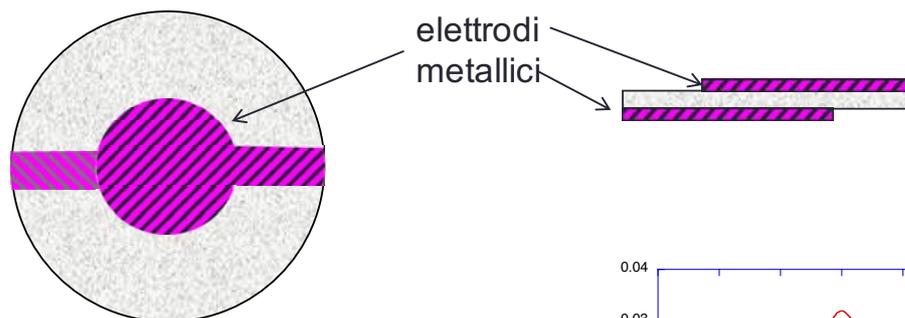
- Questo corrisponde ad un numero di molecole pari a:  $n_{ads} = 1.7 \text{ ng} / m_{mol}$  .
  - Dove  $m_{mol}$  è il peso molecolare della specie adsorbita.

$$\text{metanolo: } m_{mol} = 32 \text{ dalton} \Rightarrow n_{ads,res} = 3.2 \cdot 10^{12} \text{ molecole}$$

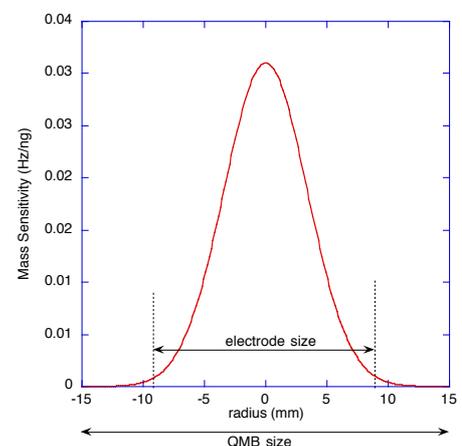
$$\text{androstenone: } m_{mol} = 243 \text{ dalton} \Rightarrow n_{ads,res} = 4.2 \cdot 10^{11} \text{ molecole}$$

$$(1 \text{ dalton} = 1.66 \cdot 10^{-23} \text{ g})$$

## Regione attiva del QMB



- Lo spostamento del quarzo è distribuito lungo il raggio del TSMR e quasi completamente confinato nella regione sotto gli elettrodi.
- Di conseguenza, la sensibilità alla massa dipende dal punto sulla superficie del quarzo.
- In pratica si considera un valore medio di sensibilità.



## Monolayer di siti di adsorbimento stima teorica

consideriamo un TSMR con:

$$A_{qmb} = 1.5 \text{ cm}^2; \quad S_q = 1 \frac{\text{Hz}}{\text{ng}}$$

ricoperto da un monolayer di porfirine

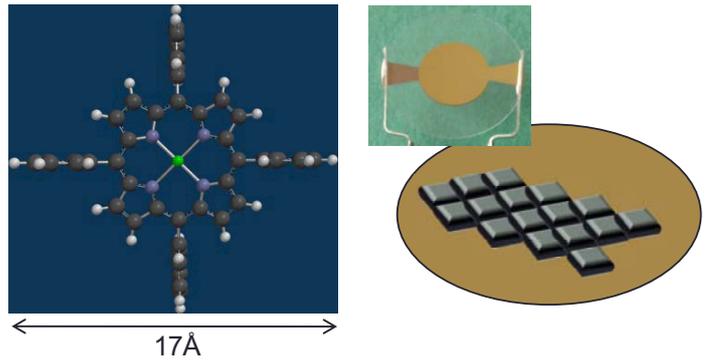
$$A_{\text{sito}} = (17 \cdot 10^{-8})^2 \text{ cm}^2 = 289 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$$

$$N_{\text{siti}} = \frac{1.5}{289 \cdot 10^{-16}} = 5 \cdot 10^{13}$$

$$M_{\text{sito}} = 671 \text{ dalton} = 671 \cdot 1.6 \cdot 10^{-24} = 1.1 \cdot 10^{-21} \text{ g}$$

$$M_{\text{coating}} = N_{\text{siti}} \cdot M_{\text{sito}} = 5 \cdot 10^{13} \cdot 1.1 \cdot 10^{-21} = 50 \text{ ng}$$

$$\Rightarrow \Delta f_{\text{coating}} = S_q \cdot M_{\text{coating}} = 50 \text{ Hz}$$



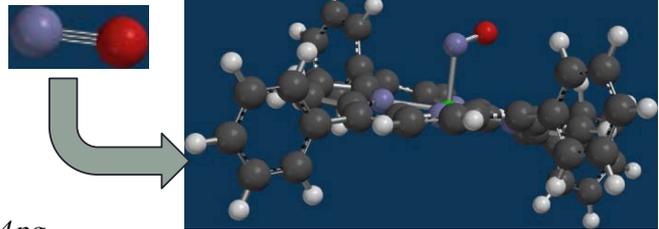
Consideriamo una ricopertura  
completa di NO

$$\text{NO} \quad m_w = 30 \text{ dalton}$$

$$\Theta = 1$$

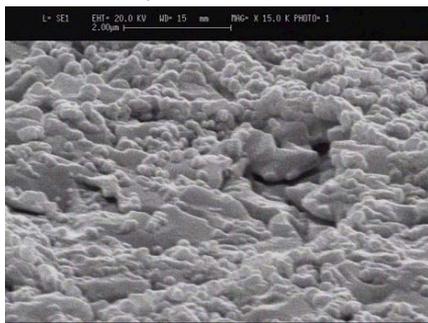
$$M_{\text{NO}} = N_{\text{siti}} \cdot m_{\text{NO}} = 5 \cdot 10^{13} \cdot 30 \cdot 1.6 \cdot 10^{-24} = 2.4 \text{ ng}$$

$$\Rightarrow \Delta f_{\text{NO } \Theta=1} = 2.4 \text{ Hz}$$



## Film "spesso" di siti di assorbimento dati sperimentali

Per spray viene depositato sul QMB  
un film corrispondente a  $\Delta f = 15 \text{ KHz}$ .



$$M_{\text{sito}} = 671 \text{ dalton} = 671 \cdot 1.6 \cdot 10^{-24} = 1.1 \cdot 10^{-21} \text{ g} = 1.1 \cdot 10^{-12} \text{ ng}$$

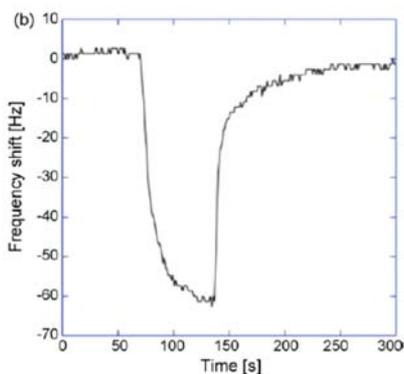
$$M_{\text{coating}} = \frac{\Delta f_{\text{coating}}}{S_q} = \frac{15000}{1} = 15000 \text{ ng}$$

$$N_{\text{siti}} = \frac{M_{\text{coating}}}{M_{\text{sito}}} = \frac{15000}{1.1 \cdot 10^{-12}} = 14 \cdot 10^{15} \quad \text{Un monolayer corrisponde a } 5 \cdot 10^{13} \text{ siti}$$

50 ppm di NO

$$\Delta f = 60 \text{ Hz}$$

sperimentalmente si osserva:



Numero di molecole di NO  
assorbite

$$N_{\text{NO, ads}} = \frac{m_{\text{ads}}}{m_{\text{NO}}} = \left( \frac{\Delta f}{S_q} \right) = \frac{\left( \frac{50}{1} \right)}{30 \cdot 1.6 \cdot 10^{-24} \cdot 10^9} = 1 \cdot 10^{15}$$

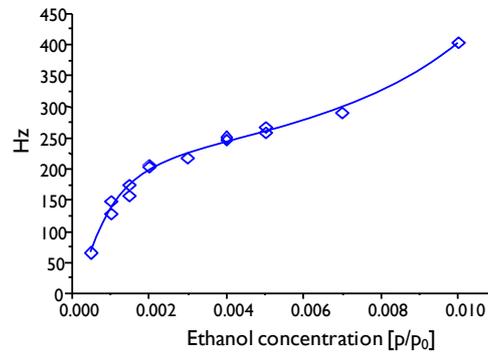
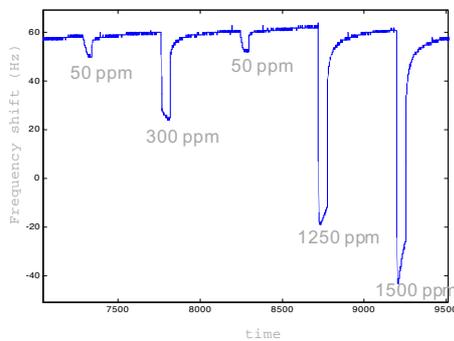
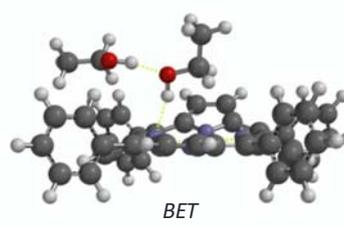
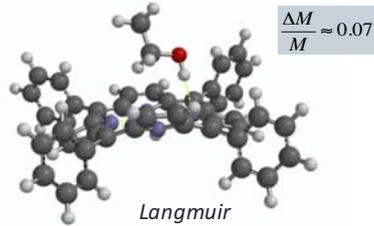
rapporto tra il numero di  
molecole assorbite e il  
numero di siti nel film

$$\frac{N_{\text{NO, ads}}}{N_{\text{porf}}} = \frac{1 \cdot 10^{15}}{14 \cdot 10^{15}} = 0.07 \quad \text{Con 50 ppm di NO, solo il 7% dei siti disponibili è occupato.}$$

# Dall'interazione molecolare al sensore QMB

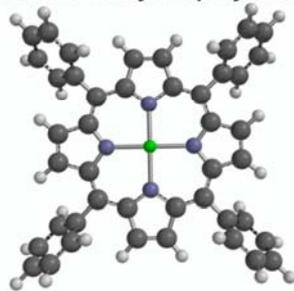
## esempio: coating: film di porfirine

- Consideriamo l'adsorbimento dell'etanolo su un film di porfirine
- Il complesso etanolo-porfirina aumenta la massa della porfirina del 7%
- L'adsorbimento è dovuto al legame idrogeno tra il gruppo OH dell'etanolo e uno degli atomi azoto del core della porfirina.
- Il legame idrogeno è limitato al solo monolayer (isoterma di Langmuir) ma ogni etanolo legato diventa sito di adsorbimento per ulteriori molecole (isoterma BET).
- Legame reversibile.



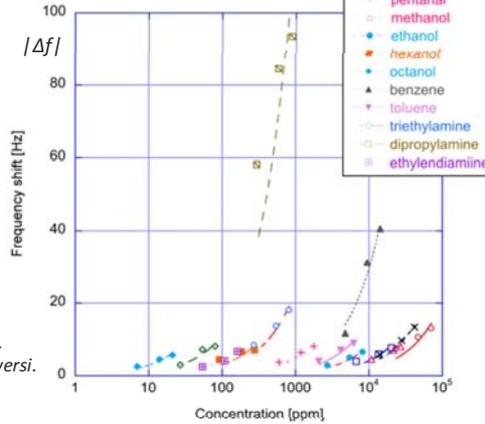
# Curva di risposta, selettività, ed effetto della massa molecolare

## Cobalto tetrafenil-porfirina



Per ciascuna molecola, la concentrazione è ottenuta come percentuale del vapore saturo. Quindi gli intervalli di concentrazione sono diversi.

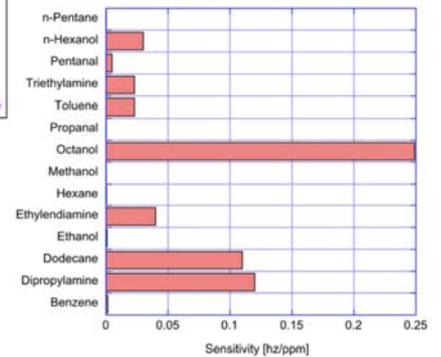
Supponiamo un andamento lineare nell'intervallo di concentrazione



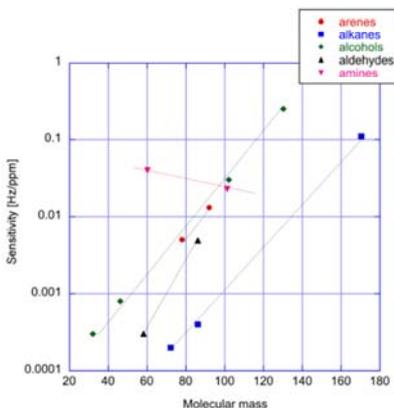
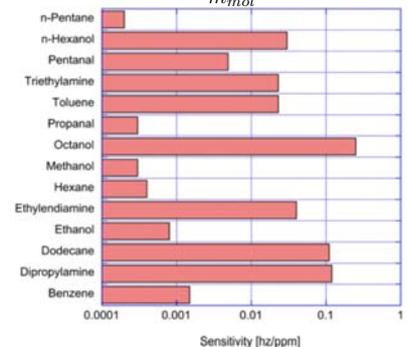
$$|\Delta f| = K_S \cdot m_{mol} \cdot n_{ads}$$

$$n_{ads} = S_{film} \cdot c$$

$$S = \frac{|\Delta f|}{c} = K_S \cdot m_{mol} \cdot S_{film}$$



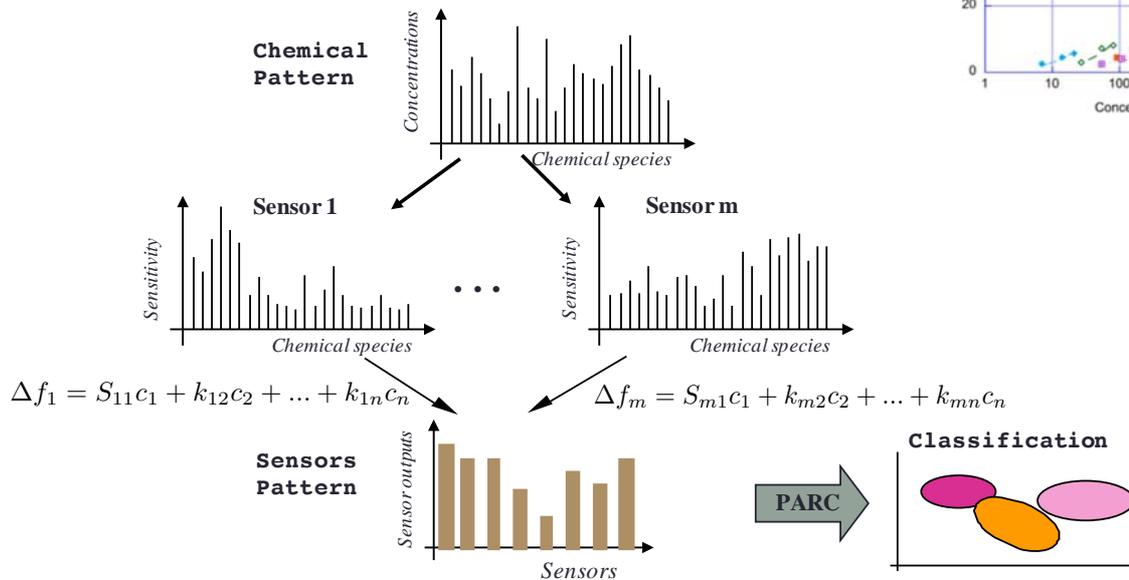
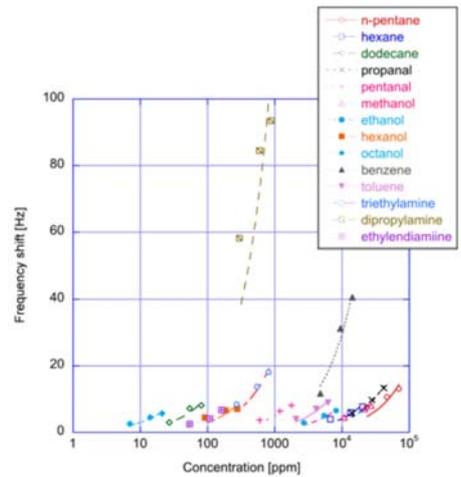
$$S_{mass} = \frac{S}{m_{mol}} = K_S \cdot S_{film}$$



- La sensibilità è proporzionale alla massa per ciascuna famiglia molecolare.
- Nel caso delle ammine, la forte interazione di coordinazione rende la sensibilità meno dipendente dalla massa.

## Dal sensore all'array

- La risposta del singolo sensore è ambigua: non è possibile da un singolo  $\Delta f$  dedurre la natura del gas e la sua concentrazione.
- La ambiguità può essere rimossa quando il sensore diventa un elemento di un array
- La condizione fondamentale è che i sensori dell'array abbiano sensibilità differenti.
- Principio dei Sensor arrays

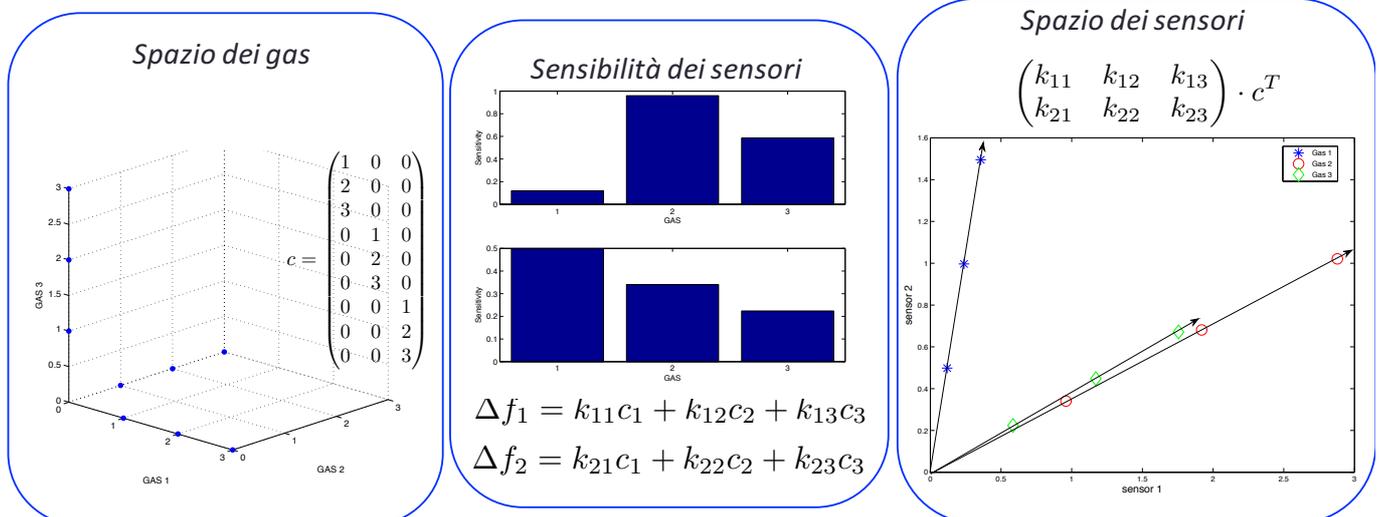


## Il sensor array come mapping

- L'array è una trasformazione dallo spazio dei gas allo spazio dei sensori
  - Spazio dei gas: a ciascun gas corrisponde una dimensione, un punto dello spazio è una miscela
  - Spazio dei sensori: a ciascun sensore (una feature) corrisponde una dimensione, un punto nello spazio è la risposta dell'array

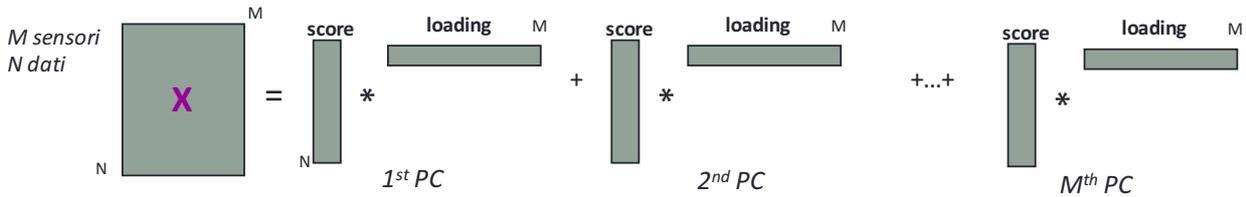
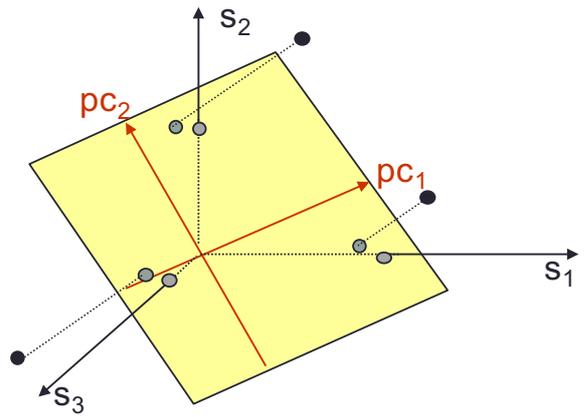
Esempio numerico: due sensori lineari e tre gas

I sensori sono esposti a gas puri, ciascun gas a 3 concentrazioni

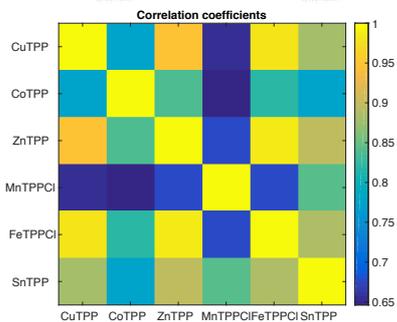
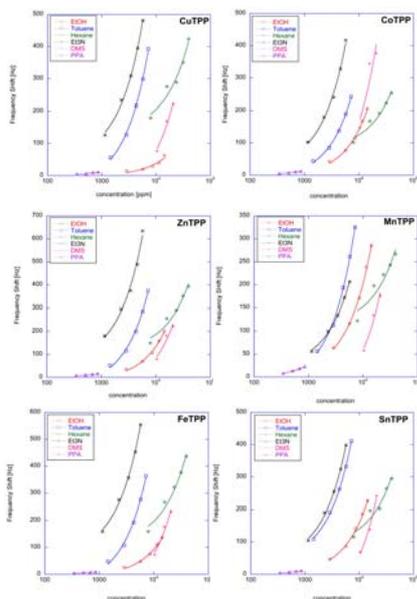


# Analisi delle Componenti Principali PCA

- Gli arrays generano segnali multidimensionali
- I segnali degli array si rappresentano come vettori in spazi multidimensionali
- Il modo più semplice per visualizzare questi segnali è la proiezione in sottospazi (1D, 2D, 3D).
- La PCA calcola uno spazio ortogonale di proiezione. Il calcolo preserva la statistica dei dati (matrice di covarianza). Le componenti principali sono gli assi principali dell'ellissoide associato alla matrice di covarianza.
- Sotto-spazi alternativi di rappresentazione possono essere determinati per massimizzare le separazioni tra gruppi significativi di dati (classi)
  - Analisi discriminante, partial least squares,.....
- La PCA decompone una matrice di dati in due matrici: scores (proiezioni nelle componenti principali dei dati) e loadings (proiezioni degli assi originali: contributo dei sensori)

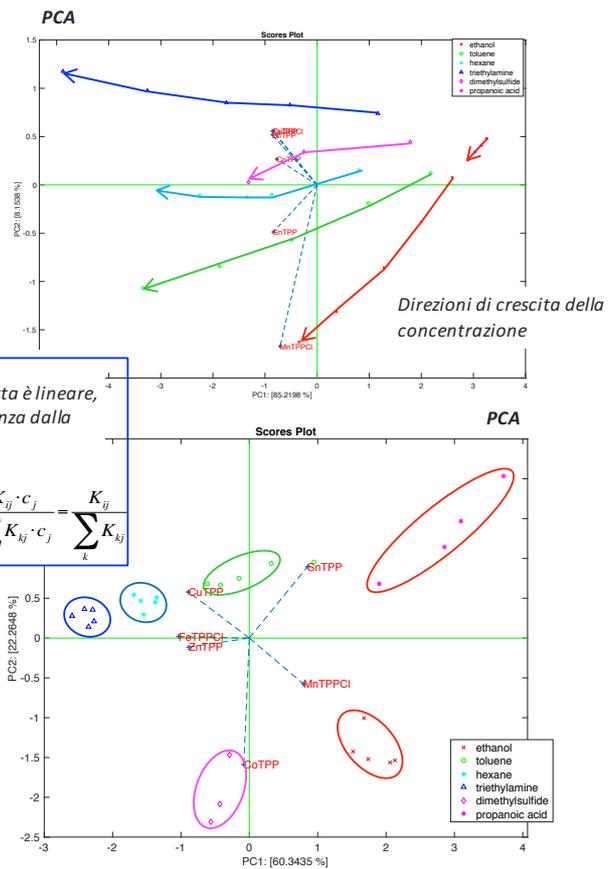


## Identificazione di VOCs con un array di QMB funzionalizzati con differenti porfirine



**Normalizzazione:**  
Se la curva di risposta è lineare, rimuove la dipendenza dalla concentrazione

$$\Delta f_{ij} = K_{ij} \cdot c_j$$

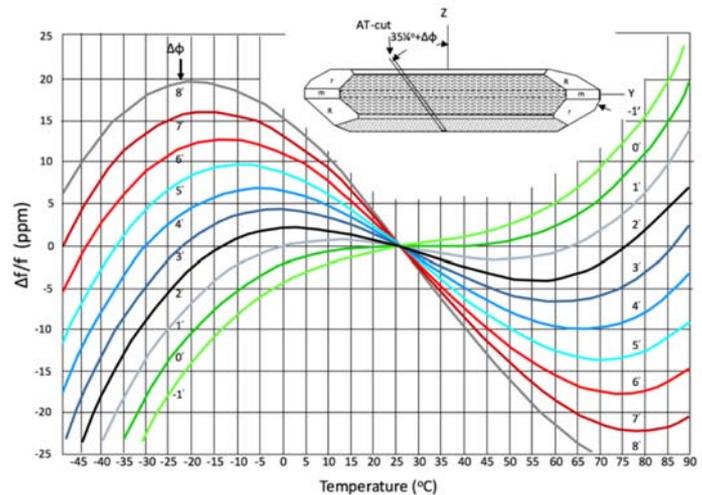
$$\Delta f_{ij}^* = \frac{\Delta f_{ij}}{\sum_k \Delta f_{kj}} = \frac{K_{ij} \cdot c_j}{\sum_k K_{kj} \cdot c_j} = \frac{K_{ij}}{\sum_k K_{kj}}$$


## Sensibilità alla temperatura del risonatore TSMR

$$f = \frac{v_s}{2 \cdot h} = \frac{1}{2 \cdot h} \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \Rightarrow \log f = -\log 2 - \log h + \frac{1}{2} \log \mu - \frac{1}{2} \log \rho$$

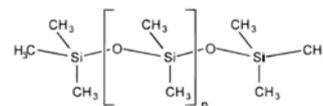
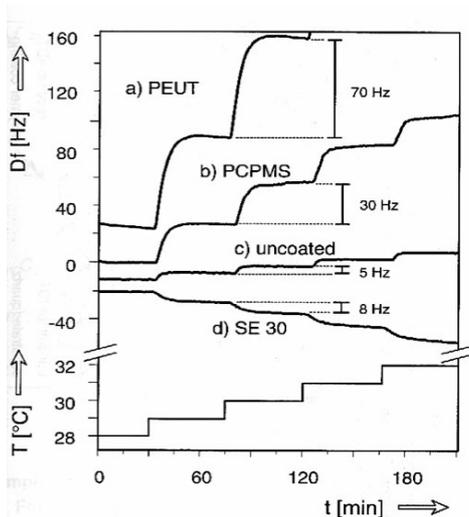
$$TF = \frac{1}{f} \frac{df}{dT} = \frac{d(\log f)}{dT} = -\frac{1}{h} \frac{dh}{dT} + \frac{1}{2\mu} \frac{d\mu}{dT} - \frac{1}{2\rho} \frac{d\rho}{dT}$$

- Dalla frequenza dei modi di vibrazione si ricava un coefficiente di temperatura (TF).
- Il coefficiente di temperatura del modulo di shear è di solito negativo: i materiali diventano più "morbidi" all'aumentare di T.
- TF può essere negativo o positivo nei diversi intervalli di temperatura.
- La sensibilità dipende dalla direzione di taglio del cristallo
- *Il taglio AT presenta una sensibilità quasi nulla a T=25°C, ma la sensibilità è funzione dell'angolo di errore di taglio.*

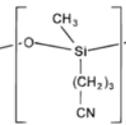


## Sensibilità alla temperatura del sensore chimico QMB

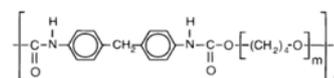
- La sensibilità alla temperatura dipende anche dalle caratteristiche del coating
- Le variazioni della temperatura comportano variazioni delle proprietà meccaniche. Per i materiali organici queste variazioni sono importanti a temperatura ambiente.
- Di conseguenza non si può operare in modo differenziale per sottrarre le variazioni di temperatura.



Polydimethylsiloxane (SE 30)



Poly(cyanopropyl)methylsiloxane (PCPMS)



Poly(etherurethane) (PEUT)

## Effetto viscoelastico

- L'equazione di Sauerbrey è valida per un materiale rigido che si muove uniformemente alla superficie del cristallo.
- Il coating, in particolare i polimeri, in genere sono materiali viscoelastici (il polimeri si espande durante l'assorbimento).
- Un materiale viscoelastico è caratterizzato da un *modulo di Young dinamico*  $G$  complesso .
- La relazione tra strain e stress è caratterizzata da un ritardo temporale e lo strain dipende dalla frequenza alla quale lo stress è applicato.
- In un coating viscoelastico, la oscillazione di taglio del TSMR si propaga con un ritardo di fase ( $\Phi$ ) non trascurabile
- Il ritardo di fase dipende dal modulo dinamico complesso ( $G=G'+jG''$ ), dallo spessore del film ( $h_f$ ), dalla sua densità ( $\rho_f$ ) e dalla frequenza di oscillazione del TSMR ( $\omega$ ).
- La condizione di viscoelasticità è trascurabile per spessori del film minori dello "spessore acustico":

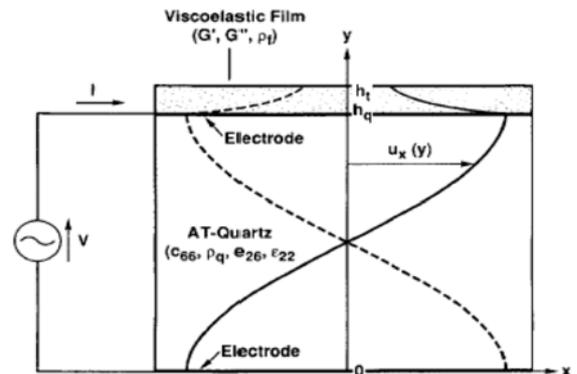
$$h_{film} \ll \frac{|G|}{f_o \cdot v_s \cdot \rho_{film}}$$

$$\sigma = G \cdot \epsilon$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(j\omega t); \quad \epsilon = \epsilon_0 \cdot \exp(j\omega t + \phi);$$

$$G = G' + jG''$$

$$G' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos\phi; \quad G'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin\phi;$$

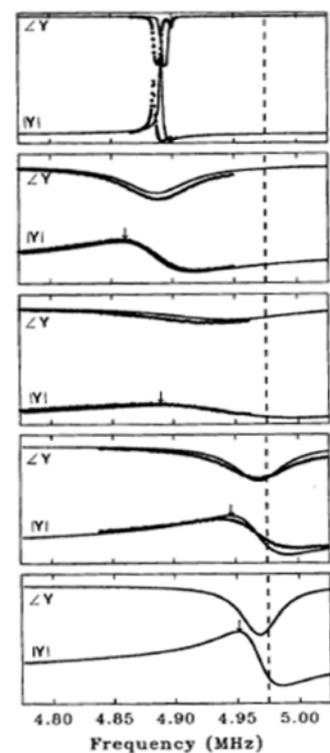
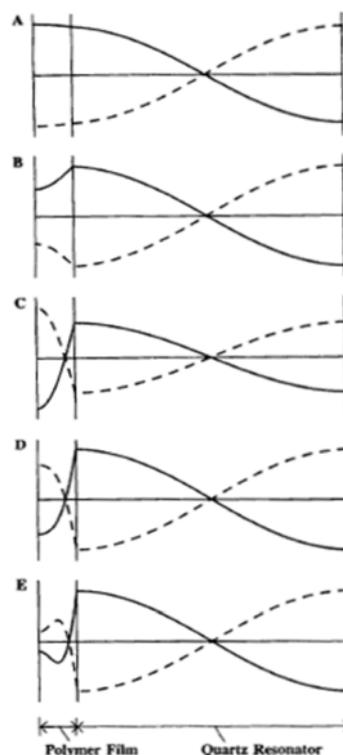


### spostamento

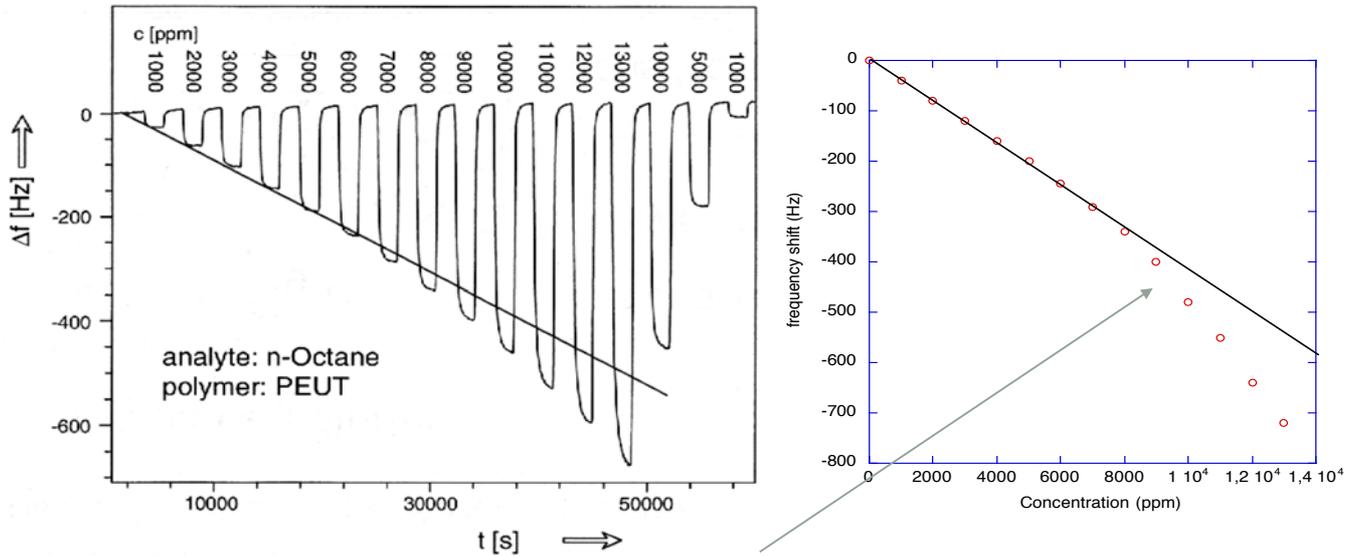
### ammettenza complessa

Table I. Shear properties of a polyisobutylene film at 5 Mhz

Point	Temp (°C)	$G'$ (dyne/cm <sup>2</sup> )	$G''$ (dyne/cm <sup>2</sup> )	$G''/G'$	$\phi/\pi$
A	-20	$1.4 \times 10^{10}$	$1.4 \times 10^9$	0.1	0.12
B	35	$1.4 \times 10^9$	$1.5 \times 10^9$	1.1	0.29
C	59	$4.3 \times 10^8$	$5.8 \times 10^8$	1.4	0.49
D	85	$1.4 \times 10^8$	$2.1 \times 10^8$	1.5	0.83
E	100	$7.8 \times 10^7$	$1.2 \times 10^8$	1.5	1.09



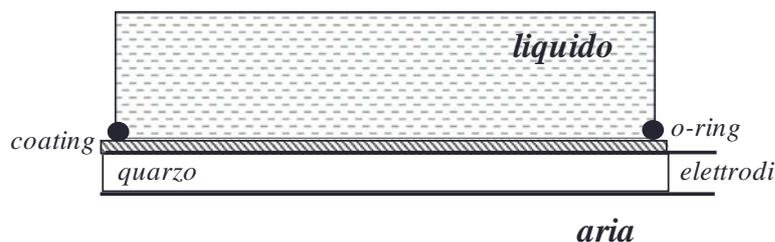
## QMB funzionalizzato con un polimero



*Deviazione dalla linearità dovuta all'effetto viscoelastico indotto dal rigonfiamento del polimero*

## TSMR in ambiente liquido

- Un sensore TSMR continua ad oscillare anche immerso in un liquido.
- La propagazione risente delle proprietà meccaniche (viscosità e densità) ed elettriche (conducibilità) del liquido stesso. Il sensore può anche essere utilizzato per misurare le caratteristiche del liquido.
- Se il liquido è conduttore bisogna evitare di cortocircuitare il quarzo, in questo caso solo una faccia viene esposta al liquido.
- Il sensore è principalmente utilizzato come biosensore, per rivelare interazioni tra bio-molecole immobilizzate sul quarzo e molecole in liquido.
  - Vedi capitolo biosensori



## Propagazione dell'onda acustica nel liquido

*valido anche per un coating viscoso*

- Se il contatto con il liquido è limitato ad una sola faccia, il cristallo continua ad oscillare anche in liquido.
- Le forze adesive tra liquido e cristallo consentono la propagazione dell'onda acustica nel liquido, la propagazione è limitata ad una breve distanza che dipende dalla viscosità, dalla densità del liquido e dalla frequenza

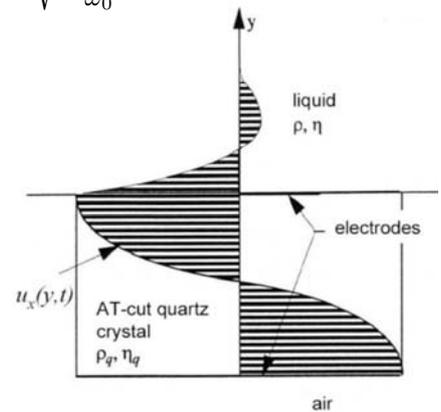
$$\lambda = \sqrt{\frac{2\eta_L}{\omega_0 \rho_L}} \quad \text{acqua a } 20^\circ\text{C } \eta_L = 1.001 \text{ mPa}\cdot\text{s}; \rho_L = 1 \text{ g/cm}^3; \omega_0 = 10 \text{ MHz} \rightarrow \lambda = 440 \text{ nm}$$

- Corrisponde ad una densità efficace di massa pari a:  $\rho_s^* = \lambda \cdot \rho_L = \sqrt{\frac{2\rho_L\eta_L}{\omega_0}}$
- Nella equazione di Sauerbrey

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\mu_q\rho_q}}\rho_s = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\mu_q\rho_q}}\sqrt{\frac{2\rho_L\eta_L}{2\pi f_0}} = -2f_0^{3/2}\sqrt{\frac{\rho_L\eta_L}{\pi\mu_q\rho_q}}$$

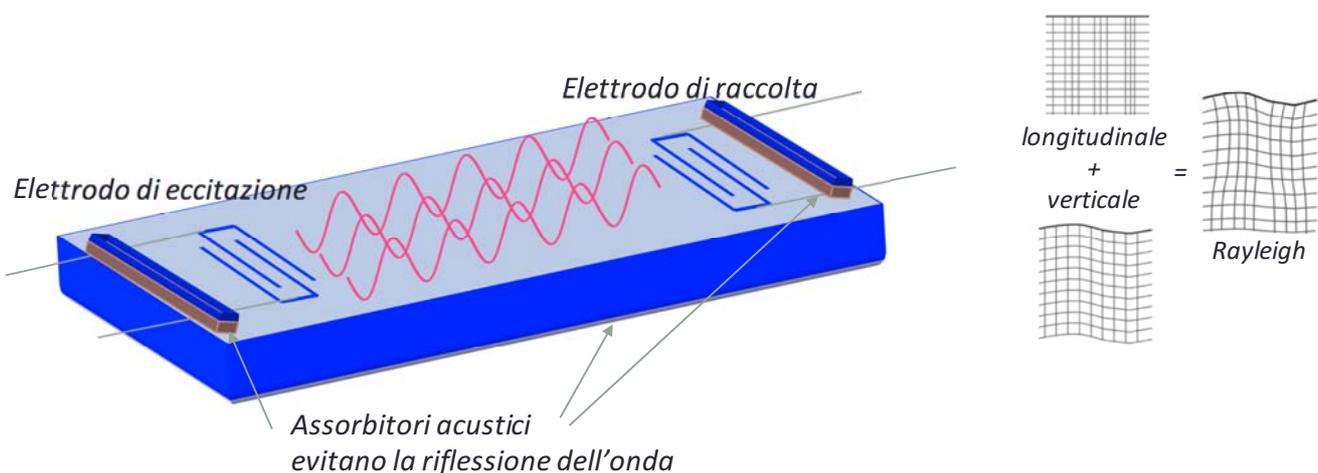
- Nel caso di un coating sensibile ( $\rho_c$ ):

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\mu_q\rho_q}}\left(\rho_c + \sqrt{\frac{\rho_L\eta_L}{\pi f_0}}\right)$$



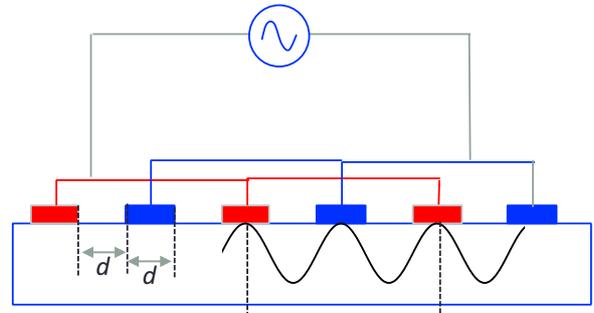
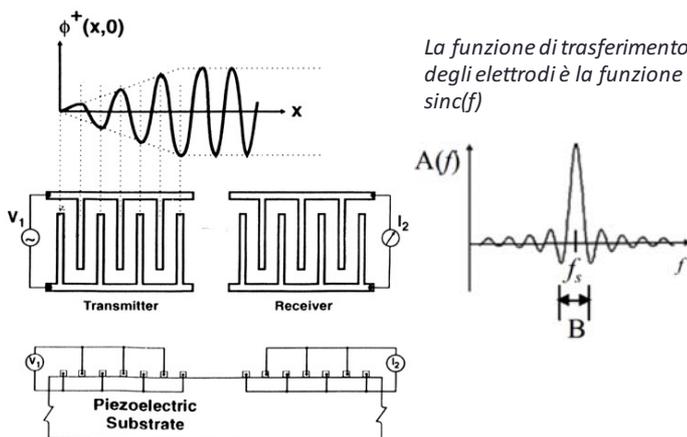
## Onde acustiche superficiali (SAW)

- In un cristallo piezoelettrico, l'applicazione di un campo elettrico alternato provoca la nascita di una perturbazione meccanica (onda acustica), la stessa perturbazione genera un campo elettrico.
- Attraverso un opportuno insieme di elettrodi è possibile generare l'onda acustica, in una parte del materiale, e raccogliere un segnale elettrico in un'altra parte.
- Il modo di propagazione più comune è il modo Rayleigh
  - L'ampiezza dell'oscillazione è piccola rispetto alla lunghezza d'onda e decade esponenzialmente nel substrato.
- La velocità di propagazione dell'onda dipende dalle condizioni del mezzo



## Generazione e raccolta dell'onda

- Gli elettrodi interdigitati fungono da trasduttori elettro-meccanici (IDT).
- Il campo elettrico sotto gli IDT induce una deformazione meccanica che si propaga come onda acustica nel cristallo.
- Il pattern degli IDT consente di accumulare la deformazione fino a lanciare un'onda acustica di ampiezza adeguata.
- Alla deformazione meccanica è associata una polarizzazione elettrica che viene riconvertita in un segnale agli elettrodi di ricezione.



$$\text{Frequenza di risonanza: } f_0 = \frac{v_R}{\lambda} = \frac{v_R}{4d}$$

$v_R$  velocità di propagazione del modo Rayleigh  
 Quarzo taglio ST:  $v_R = 3158 \text{ m/s}$   
 Niobato di litio ( $\text{LiNbO}_3$ ) taglio YZ=  $3978 \text{ m/s}$

La frequenza di risonanza è compresa tra 100–2000 MHz

## Tecnologia delle SAW

- La elevata frequenza si ottiene con elettrodi di dimensioni micrometriche

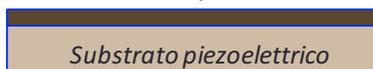
$$f_0 = \frac{v_R}{4d} \rightarrow d = \frac{v_R}{4f_0}$$

$$f_0 = 500 \text{ MHz}; v_R = 3158 \text{ m/s} \rightarrow d = 1.57 \mu\text{m}$$

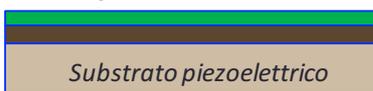
- Gli elettrodi vengono realizzati con tecniche fotolitografiche



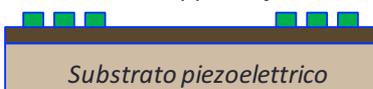
### Deposizione del metallo per IDT



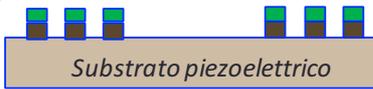
### Ricopertura con fotoresist



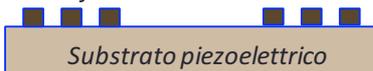
### Esposizione a UV e sviluppo del fotoresist



### Etching del metallo



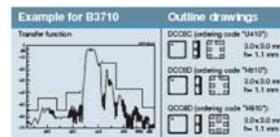
### Rimozione del fotoresist



### Wideband Filters

#### General characteristics

- Usable bandwidth: Typically 1 to 3 MHz
- Substrate: Lithium tantalate
- Passivation: ELPAS
- Input/output impedance: 50 Ω matched
- Selectivity: Suitable for systems with  $F=10.7 \text{ MHz}$
- Remarks: Excellent for fixed frequency and channelized systems, low insertion attenuation
- Package: DCO6C, DCO6D, QCC8D

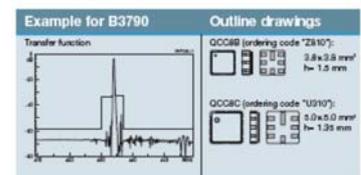


$f_c$ [MHz]	Usable bandwidth [MHz]	Ordering code	Remark
312.20	0.6	B3031B0712U410	Japan
315.00	0.6	B30321B0711U410	USA
433.92	1.7	B30431B0710U410	Europe
864.00	3.0	B30861B0620U410	Europe
868.50	7.0	B30871B0710U410	Europe (RFI)
869.00	2.0	B30871B0710U410	Europe
915.00	26.0	B30921B0688U410	USA
1575.00	2.0	B30162B0521U410	GPS unb.Amb., high selectivity
1575.00	2.4	B30162B0520U410	GPS unb.Amb., low IA
1575.00	2.4	B30162B4060U310	GPS unb.fbal., low IA
1575.00	2.4	B30162B4050U310	GPS unb.fbal., high selectivity
2450.00	97.0	B30252B4041U410	World (ISM)

### Ultra-Narrowband Filters

#### General characteristics

- Usable bandwidth: Approximately 0.1 to 0.3 MHz
- Substrate: Quartz
- Passivation: PROTEC, ELPAS
- Input/output impedance: > 50 Ω
- Selectivity: Very steep skirts close to the carrier frequency
- Remarks: Excellent image-frequency rejection; needs external coupling coil
- Package: QCC8B, QCC8C



$f_c$ [MHz]	Usable bandwidth [MHz]	Ordering code	Remark
315.00	0.10	B30321B0706Z810	USA
433.42	0.22	B30431B0667U310	Europe
433.42	0.24	B30431B0701Z810	Europe
433.92	0.12	B30431B0700Z810	Europe
868.30	0.28	B30971B0674U310	Europe
868.45	0.30	B30971B0702Z810	Europe

## Sensibilità alla variazione di massa

- La frequenza di risonanza dipende dalle condizioni del cristallo tra lanciatore e ricevitore.
- Come il QMB è sensibile a grandezze ambientali (pressione, temperatura), elettriche (conducibilità e costante dielettrica) e meccaniche (massa).
- La dipendenza dalla massa è dominante e può usata per realizzare un sensore chimico.
- Nel caso di un film isotropo, sottile ( $h < \lambda$ ) ed isolante si ottiene una formula simile alla equazione di Sauerbrey

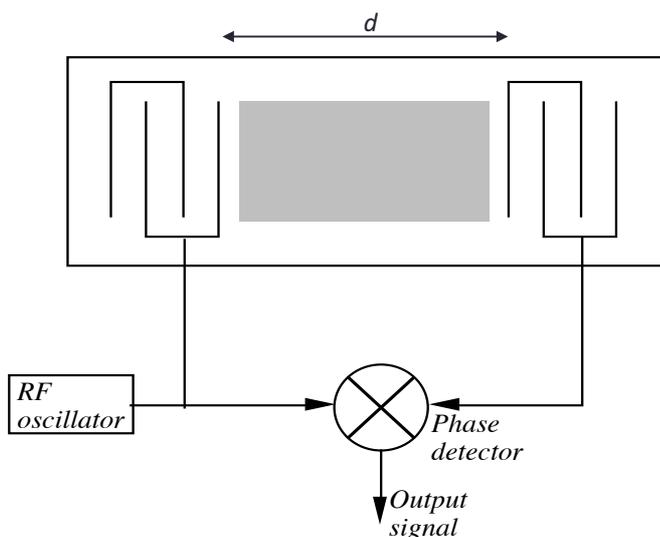
$$\Delta f = C_S \cdot f_0^2 \frac{\Delta m}{A}$$

- $C_S$  dipende dal materiale piezoelettrico. quarzo:  $C_S = 1.35 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s g}^{-1}$
- Grazie alla grande frequenza di risonanza, in teoria la risoluzione di massa arriva fino al femtogrammo ( $10^{-15} \text{ g}$ ).



Wohltjen, Sens Actuators, 5 (1984) 307

## Tecniche di misura I: Phase shift detector



- La SAW è configurata come una linea di ritardo alimentata da un segnale RF.
- La differenza di fase tra i segnali ai due IDT sono comparate da un phase detector con uscita proporzionale a  $f$ .

$$\phi = 2\pi \frac{d}{\lambda} = 2\pi \frac{d \cdot f}{v} \quad d: \text{distanza tra gli IDT}$$

- Eventuali adsorbimenti nel coating variano la velocità di propagazione  $\Delta v$ , e quindi  $\Delta \phi$ .

$$\phi(v) = \phi(v_0) + \left[ \frac{d\phi}{dv} \right]_{v=v_0} (v - v_0)$$

$$\Delta \phi = \phi(v) - \phi(v_0) = \left[ \frac{d\phi}{dv} \right]_{v=v_0} \Delta v$$

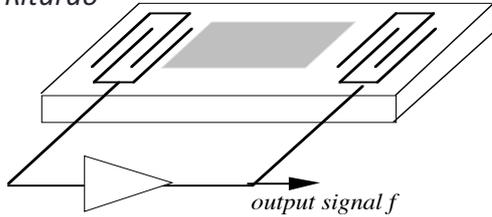
$$\Delta \phi = -2\pi \frac{d \cdot f}{v_0^2} \cdot \Delta v = -2\pi \frac{d \cdot f}{v_0} \cdot \frac{\Delta v}{v_0} = -\phi_0 \cdot \frac{\Delta v}{v_0}$$

$$\boxed{\frac{\Delta \phi}{\phi_0} = -\frac{\Delta v}{v_0}}$$

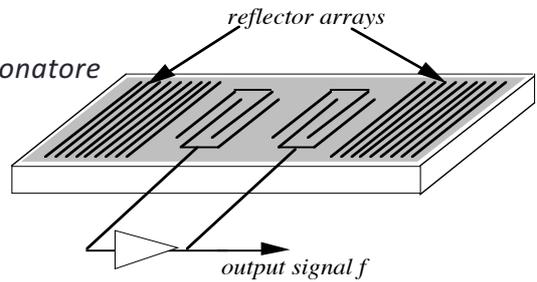
# Tecniche di misura II: Frequency shift detector

- La SAW può essere configurata come linea di ritardo o come risonatore
  - La risonanza è assicurata da una serie di riflettori acustici che creano un effetto di cassa di risonanza sulla superficie

Linea di Ritardo



Risonatore



Condizioni di oscillazione: :

$$\phi_{loop} = \phi_{ac} + \phi_{el} = 2n\pi$$

$$G_{loop} = G_{ac} + G_{el} \geq 1$$

$$\phi_{ac} \gg \phi_{el} \Rightarrow \phi_{loop} = \phi_{ac} 2n\pi = 2\pi \frac{d \cdot f}{v} \Rightarrow f = n \frac{v}{d}$$

$$f = f_0 + \frac{df}{dv}_{v=v_0} \cdot \Delta v \Rightarrow \Delta f = \frac{n}{d} \cdot \Delta v$$

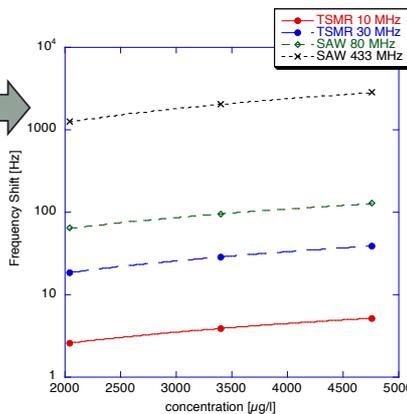
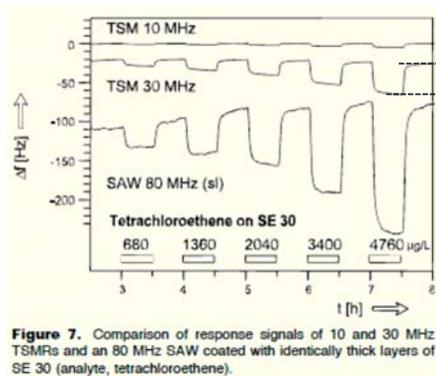
$$\Delta f = \frac{n}{d} \cdot \Delta v = \frac{n}{d} \cdot \Delta v \cdot \frac{v_0}{v_0} = \frac{n \cdot v_0}{d} \cdot \frac{\Delta v}{v_0}$$

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{\Delta v}{v_0}$$

La relazione precedente stabilisce un pettine di possibili frequenze, la scelta dipenderà dalla funzione di trasferimento della SAW e dall'amplificatore. Ogni variazione  $\Delta v$  della velocità dell'onda nella SAW darà comunque luogo ad una variazione della frequenza dell'oscillatore

## Confronto TSMR - SAW

- Esempio con quattro risonatori
  - 2 TSMR: 10 MHz e 30 MHz
  - 2 SAW; 80 MHz e 433 MHz
- Esposti a concentrazioni crescenti di tetracloroetene



Fit lineare

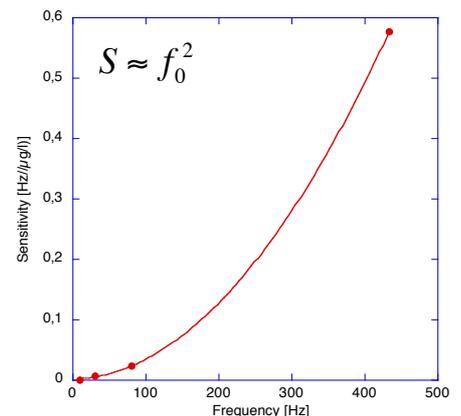
$$y = 0,65 + 0,00095588x \quad R = 1$$

$$y = 3,2667 + 0,0075x \quad R = 0,99998$$

$$y = 15,667 + 0,023529x \quad R = 0,99984$$

$$y = 73,417 + 0,57684x \quad R = 0,99994$$

sensibilità



In accordo con le equazioni, la sensibilità è proporzionale al quadrato della frequenza di risonanza fondamentale

## Wireless SAW

- L'onda acustica può essere attivata e ricevuta da segnali a radio frequenza trasmessi in modalità wireless.

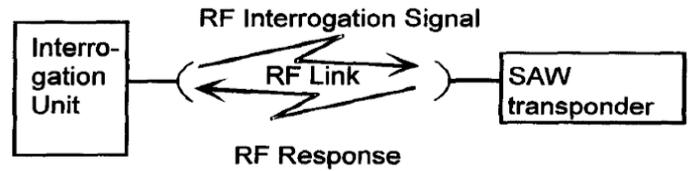


Fig. 1. Schematic drawing of a wireless transponder system based on a passive SAW transponder.

SAW con un unico elettrodo e un array di riflettori parziali.  
L'onda generata dall'IDT viene raccolta secondo un pattern temporale determinato dalla disposizione dei riflettori parziali: **RFID**

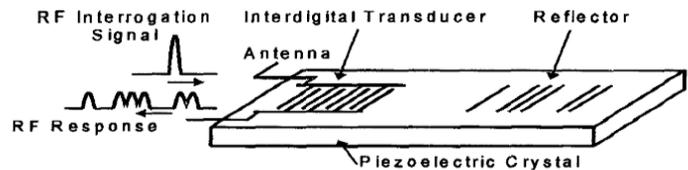
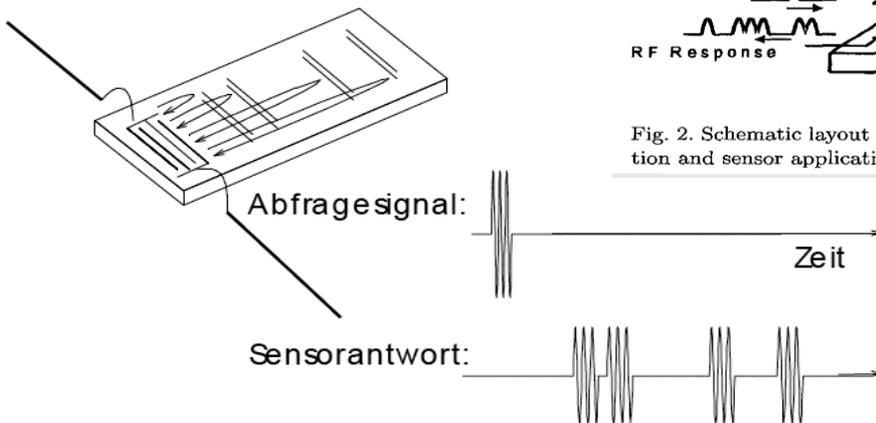
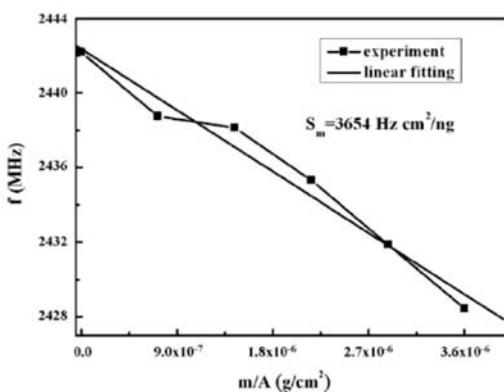
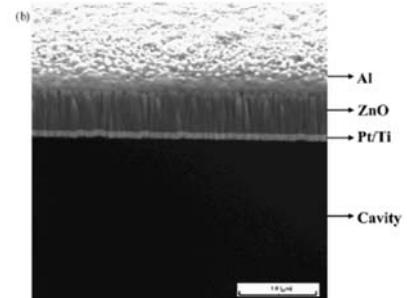
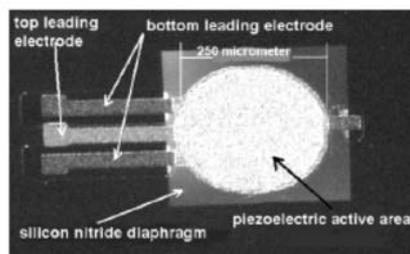
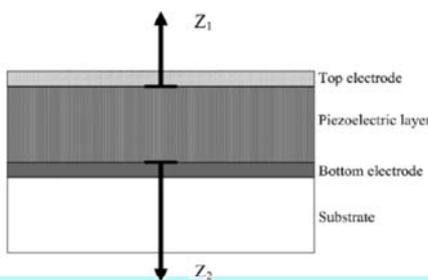


Fig. 2. Schematic layout of a passive SAW device used for identification and sensor application.

## Thin film bulk acoustic resonators (TFBAR)

- Alcuni materiali piezoelettrici sono compatibili con la tecnologia del silicio: AlN, ZnO, GaN,...
- Realizzati in forma di film sottile possono produrre frequenze di risonanza dell'ordine dei GHz.
- La velocità del suono dello ZnO è dell'ordine di 6000 m/s,  $f_0=2$  GHz si ottiene con uno spessore di  $h=v_s/2 f_0=1.5 \mu\text{m}$ .



- La sensibilità è dell'ordine di 3654 KHz/cm<sup>2</sup>ng

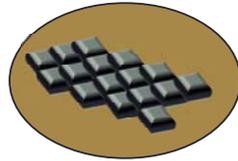
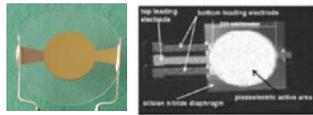
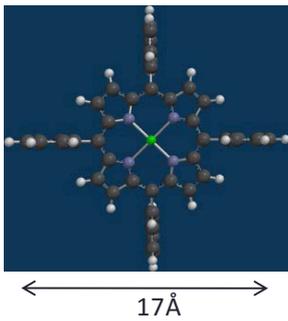
$$A = 150\mu\text{m} * 160\mu\text{m} = 24 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2$$

$$S = S_{area} \cdot A = 3654 \cdot 24 \cdot 10^{-5} = 877 \frac{\text{Hz}}{\text{ng}}$$

- Da confrontare con 0.58 Hz/ng di un 20 MHz TSMR
  - 1500 volte più sensibile.

## Confronto sensore QMB e TFBAR

- Per la sensibilità in termini di molecole assorbite bisogna però considerare la differente area:
- Consideriamo di ricoprire i due sensori con un monolayer di porfirine:



$$A_{qmb} = 0.7 \text{ cm}^2; S_{qmb} = 1 \frac{\text{Hz}}{\text{ng}}; A_{tfbar} = 24 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2; S_{tfbar} = 877 \frac{\text{Hz}}{\text{ng}}$$

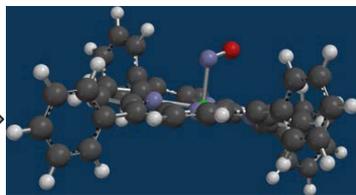
$$A_{siti} = (17 \cdot 10^{-8})^2 = 289 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$$

$$N_{siti,qmb} = \frac{0.7}{289 \cdot 10^{-16}} = 2.4 \cdot 10^{13}; N_{siti,tfbar} = \frac{24 \cdot 10^{-5}}{289 \cdot 10^{-16}} = 8.3 \cdot 10^9$$

- Calcoliamo il  $\Delta f$  relativo alla ricopertura totale dei siti di adsorbimento con molecole di NO

$$NO \quad m_w = 30 \text{ amu}$$

$$\Theta = 1$$



*QMB*

$$M_{NO} = N_{siti} \cdot m_{NO} = 2.4 \cdot 10^{13} \cdot 30 \cdot 1.6 \cdot 10^{-24} = 1.1 \text{ ng}$$

$$\Rightarrow \Delta f_{NO \Theta=1} = 1.1 \text{ Hz}$$

*TFBAR*

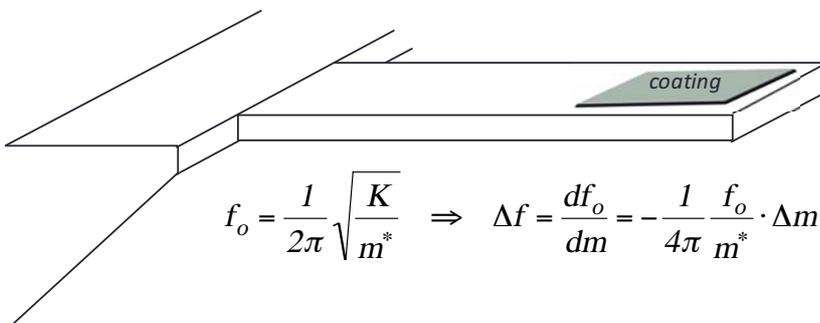
$$M_{NO} = N_{siti} \cdot m_{NO} = 8.3 \cdot 10^9 \cdot 30 \cdot 1.6 \cdot 10^{-24} = 0.4 \cdot 10^{-3} \text{ ng}$$

$$\Rightarrow \Delta f_{NO \Theta=1} = 0.35 \text{ Hz}$$

- Il TFBAR è più sensibile, ma grazie all'area più grande il QMB adsorbe più molecole. In definitiva i segnali sono comparabili.
- Ma nel QMB  $\Delta f/f_0 = 1.1/20 \text{ MHz} = 5 \cdot 10^{-8}$ , mentre nel TFBAR:  $\Delta f/f_0 = 0.35/2.4 \text{ GHz} = 1.4 \cdot 10^{-10}$

## Mass-sensitive cantilever

- Una sottile barra risonante, ottenuta con processi micromeccanici, è ricoperta di un coating chimicamente assorbente (come TSMR e SAW)
- La frequenza di risonanza del cantilever è proporzionale alla massa delle molecole assorbite.



$$f_o = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m^*}} \Rightarrow \Delta f = \frac{df_o}{dm} = -\frac{1}{4\pi} \frac{f_o}{m^*} \cdot \Delta m$$

$m^*$ : massa efficace del cantilever  
Cantilever rettangolare  $m^* = 0.14 m$

## Array di microcantilever

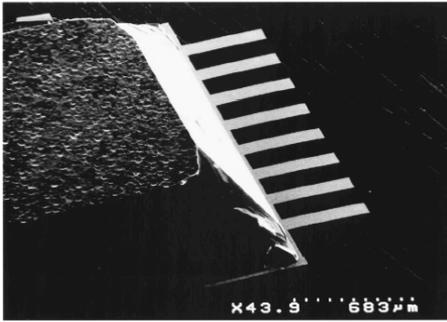


FIG. 2. Scanning electron micrograph of a microfabricated cantilever sensor array. Cantilever length:  $500 \mu\text{m}$ , thickness:  $0.8 \mu\text{m}$ , width:  $100 \mu\text{m}$ . The distance between the cantilever edges is  $150 \mu\text{m}$ , resulting in a pitch of  $250 \mu\text{m}$ , which is a standard pitch in optical-fiber array applications. Typical spring constant:  $0.02 \text{ N/m}$ . Typical resonance frequency:  $4 \text{ kHz}$ .

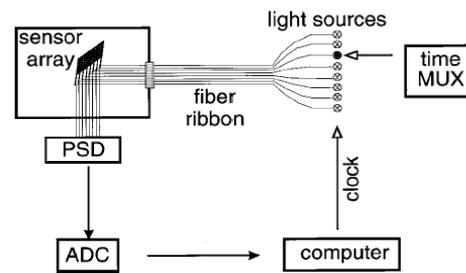
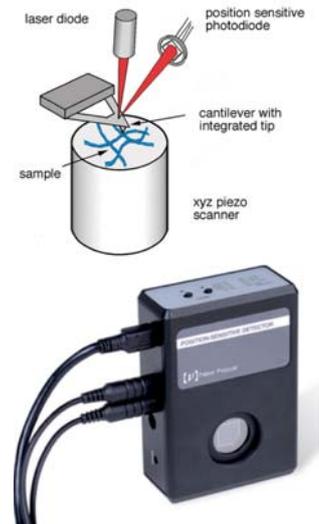
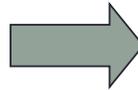


FIG. 1. Schematic setup of the chemical "nose" device illustrating the readout principle via optical beam deflection. Quasi-simultaneous readout of eight sensors is achieved by time-multiplexing (MUX) eight light sources which are guided by an optical fiber-ribbon onto the sensor array located in the analysis chamber. The reflected light from the sensors' surface is collected by a position-sensitive detector (PSD), then digitized by an analog-to-digital converter (ADC) and stored in a computer memory for further analysis. The computer also generates the clock pulse for time-multiplexing.



$$f_o = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m^*}}$$

$$m^* = \frac{K}{2\pi \cdot f_o^2} = \frac{0.02}{2\pi \cdot (4000)^2} = 0.19 \mu\text{g}$$



$$S = -\frac{1}{4\pi} \frac{f_o}{m^*} = 1.6 \frac{\text{Hz}}{\text{ng}}$$

$$Ris = \frac{\Delta f_{ris}}{S} = \frac{1}{1.6} = 0.6 \text{ ng}$$

massa reale della trave:  $m_{trave} = \rho_{Si} \cdot V_{trave} = 2.32 \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] \cdot (500 \cdot 0.8 \cdot 100) \cdot 10^{-12} [\text{cm}^3] = 0.09 \mu\text{g}$