

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ELEKTRİK-ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM
DALI**



**ÇOK KANALLI BİR KUARTZ KRİSTAL MİKROBALANS
VERİ TOPLAMA SİSTEMİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUSTAFA KARAPINAR

BALIKESİR, TEMMUZ - 2017

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ELEKTRİK-ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM
DALI**



**ÇOK KANALLI BİR KUARTZ KRİSTAL MİKROBALANS
VERİ TOPLAMA SİSTEMİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUSTAFA KARAPINAR

Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Seydi DOĞAN (Tez Danışmanı)

Doç. Dr. Tevhit KARACALI

Yrd. Doç. Dr. Bayram ESEN

BALIKESİR, TEMMUZ - 2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

Mustafa KARAPINAR tarafından hazırlanan “**ÇOK KANALLI BİR KUARTZ KRİSTAL MİKROBALANS VERİ TOPLAMA SİSTEMİNİN GELİŞTİRİLMESİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 21.07.2017 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Seydi DOĞAN

Üye
Doç. Dr. Tevhit KARACALI

Üye
Yrd. Doç. Dr. Bayram ESEN

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

ÖZET

**ÇOK KANALLI BİR KUARTZ KRİSTAL MİKROBALANS VERİ
TOPLAMA SİSTEMİNİN GELİŞTİRİLMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MUSTAFA KARAPINAR
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ELEKTRİK-ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. SEYDİ DOĞAN)
BALIKESİR, TEMMUZ - 2017**

Bu çalışmada, küçük miktarlardaki kütle değişimlerinin kuartz kristal mikrobals (KKM) tekniği ile izlenip kayıt altına alınabildiği çok kanallı bir veri toplama sistemi geliştirilmiştir. Sistem Arduino Atmega 2560 mikrodnetleyici kontrollü olup, kişisel bilgisayarla veya bağımsız olarak çalışabilmektedir. Sistem için tasarlanan prototip cihazın her bir kanalı için, birer PIC16F628 mikrodnetleyicisi kullanılmış ve sensör araştırmaları için kullanılacak KKM kristallerinin frekans ölçümleri bu mikrodnetleyiciler tarafından gerçekleştirilmiştir. Frekans ölçümleri ile birlikte eş zamanlı olarak, ortam sıcaklığı ve nemi ile her bir kanala ait sıcaklık değişimleri izlenmekte ve cihaz belleğine veya bilgisayara "txt" formatında kaydedilebilmektedir. Ölçülen ve kaydedilen tüm veriler eşzamanlı olarak bir bilgisayar ekranı üzerinden grafiksel olarak görüntülenebilmektedir. Mikrodnetleyiciler için Arduino C ve CCS-C programlama dili, bilgisayar arayüzü için ise Labview görsel programlama dili kullanılmıştır. Sistemin frekans ölçüm aralığı, frekans doğruluğu, frekans hassasiyeti ve sıcaklık hassasiyeti sırasıyla 1-50 MHz, 1 ppm, 1 Hz ve 0.1°C'dir. KKM kristali üzerine büyütülen NiO film tabakasının kütlesi, geliştirilen cihaz ile yapılan ölçümler neticesinde yaklaşık 140 µg hesaplanmış ve başka bir mikroterazi ile ölçülen değerle birbirini teyit ettiği görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELER: Kuartz kristal mikrobals (KKM), frekans ölçümü, elektronik arayüz, veri toplama, piezoelektrik algılayıcı, kütle ölçümü.

ABSTRACT

**DEVELOPMENT OF A MULTI-CHANNEL QUARTZ CRYSTAL
MICROBALANCE DATA COLLECTION SYSTEM
MSC THESIS
MUSTAFA KARAPINAR
BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
ELECTRICAL AND ELECTRONICS ENGINEERING
(SUPERVISOR: PROF. DR. SEYDİ DOĞAN)
BALIKESİR, JULY 2017**

In this study, a multichannel data collection system has been developed in which mass changes in small quantities can be monitored and recorded by quartz crystal microbalance (QCM) technique. The system is controlled by Arduino Atmega 2560 microcontroller and can be run independently or via a personal computer. PIC16F628 microcontroller is used to use for each channel of prototype device designed for the system, and frequency measurements of the QCM crystals to be used for sensor investigations have been performed by this microcontroller. Simultaneously with frequency measurements, temperature changes of each channel are monitored with ambient temperature and humidity, and can be recorded in the device memory or computer in "txt" format. All measured and recorded data can be displayed simultaneously on a computer screen graphically. Arduino C and CCS-C programming languages have been used for microcontrollers and Labview visual programming language has been used for computer interfaces. The frequency measurement range, frequency accuracy, frequency precision and temperature accuracy of the system are 1-50 MHz, 1 ppm, 1 Hz and 0.1 °C respectively. The mass of the NiO film layer grown on the QCM crystal has been calculated to be approximately 140 µg on the basis of the measurements carried out by designed device, and confirmed with the value measured by another microbalance.

KEYWORDS: Quartz crystal microbalance (QCM), frequency measurement, electronic interface, data acquisition, piezoelectric sensor, mass measurement.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	14
2.1 Kristaller.....	14
2.1.1 Kristal Yapı	14
2.1.2 Kuartz Kristal	15
2.1.3 Piezoelektrik Etki	18
2.1.4 Kristallerin Elektriksel Özellikleri	20
2.1.4.1 Kristal Rezonans Frekansı	22
2.1.4.2 Kristal Kalite Faktörü.....	23
2.1.4.3 Kristal Yüklenmesi ve Eşdeğer Seri Direnç.....	24
2.1.4.4 Osilatör ve Osilasyon Kavramı	25
2.2 Kuartz Kristal Mikrobals	26
2.2.1 Kuartz Kristal Mikrobals Sensörünün Eşdeğer Modelleri	30
2.2.2 Kuartz Kristal Mikrobals Karakterizasyon Yöntemleri	33
2.2.2.1 Empedans veya Ağ Analizi Yöntemi.....	34
2.2.2.2 Transfer Fonksiyonu Yöntemi	35
2.2.2.3 Kazanç Kontrolü Yöntemi	38
2.2.2.4 Kapasitans Düzeltme Yöntemi.....	39
2.2.2.5 Uyarım-Dağılım Yöntemi.....	40
2.2.2.6 Kilitlemeli Döngü Yöntemi	42
2.2.3 Kuartz Kristal Mikrobals Tekniğinin Bazı Uygulama Alanları	44
2.2.3.1 Elektrokimyasal KKM Uygulamaları	45
2.2.3.2 Langmuir-Blodgett İnce Film Karakterizasyonu	46
2.2.3.3 Gaz Sensörü ve Biyosensör Uygulamaları.....	48
2.2.3.4 Patlayıcı ve Uyuşturucu Tespiti	49
2.2.3.5 Gıda Güvenliği Uygulamaları	50
3. KUARTZ KRİSTAL MİKROBALANS SİSTEMİ TASARIMI	52
3.1 Kuartz Kristal Mikrobals Sistemi Donanımı	52
3.1.1 Osilatör Birimleri	54
3.1.2 Mikrodenetleyici Birimleri.....	59
3.1.3 Çevre Birimleri.....	63
3.1.4 Elektronik Devre Kartı	70
3.1.5 KKM Kristal ve Aparatları.....	73
3.2 Kuartz Kristal Mikrobals Sistemi Yazılımı	76
3.2.1 Mikrodenetleyici Yazılımları	76
3.2.2 Bilgisayar Yazılımı	79
4. BULGULAR VE SONUÇLAR	84
5. KAYNAKLAR	91

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Mısır Uygarlığında eşit kollu terazinin kullanıldığına dair bir papirüs.	1
Şekil 1.2: Manyetik süspansiyonlu mikro terazinin prensip şeması.....	2
Şekil 1.3: Günümüzde kullanılan çeşitli mikro teraziler.	3
Şekil 1.4: KKM analizörleri. a) QCM200 Digital Controller (Stanford Research Systems), b) Q-Sense Analyzer (Biolin Scientific).....	5
Şekil 1.5: Keşfedildiğinden bu yana KKM tabanlı sensörler kullanılarak yapılan yayın sayıları	5
Şekil 2.1: NaCl molekülünün kübik kristal yapısı.....	14
Şekil 2.2: Kuartz kristal. a) Görünüşü, b) Moleküler yapısı.....	16
Şekil 2.3: AT-kesim kuartz kristal. a) Elde edilişi, b) Kesim açısının frekans-sıcaklık ilişkisine etkisi	17
Şekil 2.4: Piezoelektrik etki. a) Birbirinden uzaklaşan yükler, b) Kristal yüzeyinde oluşan yük dengesizliği.	19
Şekil 2.5: Kuartz kristallerin osilasyon modları	20
Şekil 2.6: Kuartz kristal. a) Sembölü, b) Temel frekans eşdeğer devresi, c) Harmonik frekans eşdeğer devresi, d) Eşdeğer empedansı.....	21
Şekil 2.7: Kuartz kristalin frekans-reaktans ilişkisi.....	23
Şekil 2.8: Harici yük kapasitesinin gösterimi.....	24
Şekil 2.9: Temel osilatör blok şeması.....	25
Şekil 2.10: Kuartz kristalin titreşimiyle meydana gelen mekanik salınım (TSM) olayının şematik görüntüsü	28
Şekil 2.11: KKM kristal. a) Üstten görünüş, b) Kesit görünüş.	28
Şekil 2.12: KKM sistemini oluşturan unsurlar. a) KKM kristalinin elektrot bağlantısı, b) KKM sisteminin blok şeması	29
Şekil 2.13: KKM sensörünün kesit modeli.....	30
Şekil 2.14: KKM eşdeğer devre modelleri. a) BEM modeli, b) Genişletilmiş BVD modeli, c) BVD modeli.....	32
Şekil 2.15: Kristalin farklı yük durumlarını gösteren BVD eşdeğer devreleri... ..	33
Şekil 2.16: KKM (QCM) ağ analizi tekniği.	34
Şekil 2.17: Empedans bölücü devre	36
Şekil 2.18: Transfer fonksiyonunu elde etmek için kurulan devre.....	37
Şekil 2.19: Kazanç kontrollü osilatörün temel blok şeması	38
Şekil 2.20: Orta uçlu transformatör ile yapılan kapasitans düzeltme devresi	39
Şekil 2.21: Kapasitans kontrollü osilatör devresi	40
Şekil 2.22: Katı ve yumuşak maddelerin oluşturduğu osilasyonlar. a) Normal osilasyon, b) Sönümlü osilasyon.....	41
Şekil 2.23: Enerjisi kesilen KKM sensörünün sönümlü osilasyon eğrisi.....	41
Şekil 2.24: Dağılım faktörünü belirlemek için kullanılan deney düzenekleri. a) Paralel rezonans, b) Seri rezonans	42
Şekil 2.25: FKD osilatörün blok şeması.....	43
Şekil 2.26: Çift harmonikli osilatörün blok şeması	43
Şekil 2.27: Maksimum iletkenlik kilitleme tekniğinin temel blok şeması	44
Şekil 2.28: E-KKM sisteminin prensip şeması.....	46
Şekil 2.29: Kuartz kristali üzerine kaplanmış LB ince filmin temsili şekli.....	47

Şekil 2.30: LB ince film tabaka sayısı ve frekans değişim grafiği	47
Şekil 2.31: KKM gaz sensörünün temsili görüntüsü	48
Şekil 2.32: KKM sensörünün gaz moleküllerini algılama aşamaları	48
Şekil 2.33: Biyolojik sensör olarak kullanılan KKM sisteminin blok yapısı.	49
Şekil 2.34: YF-KKM sensör dizisi	50
Şekil 2.35: Gıda ürünleri kalite ve kontrolünde kullanılan KKM detektörler....	51
Şekil 3.1: Çok kanallı KKM veri toplama sisteminin blok şeması	53
Şekil 3.2: Her bir ölçüm kanalına ait blok şema.....	54
Şekil 3.3: a) Dâhili kristal osilatörün devre şeması, b) 74HC04 entegresi pin yapısı	57
Şekil 3.4: a) Harici osilatör devre şeması, b) Dış görünüşü	58
Şekil 3.5: Mikrodenetleyiciler için kullanılan ortak saat osilatörü.....	58
Şekil 3.6: Arduino Atmega 2560 gömülü mikrodenetleyici modülü	60
Şekil 3.7: PIC16F628A mikrodenetleyicisi. a) DIP kılıf tipi, b) Pin yapısı.....	60
Şekil 3.8: Arduino ile PIC'ler arasındaki RS232 seri iletişim bağlantısı	61
Şekil 3.9: Arduino ile PIC16F628A mikrodenetleyiciler arası seri iletişimin temsili gösterimi.....	62
Şekil 3.10: DHT22 sıcaklık ve nem sensörü	63
Şekil 3.11: a) Metal kılıf içine alınmış DS18B20 sensörleri, b) DS18B20'nin dış görünüşü	65
Şekil 3.12: LCD gösterge. a) Pin yapısı, b) Cihaz üzerindeki görüntüsü.....	65
Şekil 3.13: Rotary enkoder. a) Dış görünüşü, b) Devre yapısı, c) A ve B çıkışlarından elde edilen anahtarlama sinyalleri	66
Şekil 3.14: SD bellek modülü ve kartı.....	66
Şekil 3.15: HC-05 bluetooth modülünün arkadan ve önden görünümü.	68
Şekil 3.16: Tasarlanan KKM ölçüm cihazının önden görünüşü.....	68
Şekil 3.17: Tasarlanan KKM ölçüm cihazının arkadan görünüşü.....	69
Şekil 3.18: Darbe genişlik modülatörü çıkış kuvvetlendiricisi.....	70
Şekil 3.19: KKM cihazının besleme birimi	70
Şekil 3.20: Tasarlanan cihazın elektronik baskı devre şeması	71
Şekil 3.21: Baskı devre malzeme yerleşim şeması.....	72
Şekil 3.22: a) Gaz ortamında kullanılan harici osilatör baskı devre şeması, b) Malzeme yerleşim şeması	72
Şekil 3.23: a) Akışkan hücreinde kullanılan harici osilatör baskı devre şeması, b) Malzeme yerleşim şeması	72
Şekil 3.24: NiO kaplı (solda) ve kaplamasız (sağda) kuartz kristaller.	73
Şekil 3.25: Fiziksel Buhar Depozisyonu (PVD) sisteminin şematik gösterimi..	74
Şekil 3.26: KKM sensörü akışkan ölçüm düzeneği.....	75
Şekil 3.27: Peristaltik pompa ve akışkan hücreye hortumla bağlantısı.	76
Şekil 3.28: Arduino derleyicisi ile geliştirilen yazılımdan bir görünüm	77
Şekil 3.29: CCS-C derleyicisi ile geliştirilen yazılımdan bir görünüm.....	79
Şekil 3.30: Labview ile tasarlanan programın blok çizelgesinden bir görünüm	80
Şekil 3.31: Labview ile tasarlanan programın, a) Tüm kanallar için, b) Tek kanal için, c) Kayıtlı ölçümler için ön panel görüntüleri....	81
Şekil 3.32: KKM ölçüm cihazının içyapısı	82
Şekil 3.33: KKM cihazının yardımcı aparatları ile birlikte üstten görünümü	83
Şekil 4.1: KKM cihazı ile kaydedilen ölçümler. a) Kaplamasız kristal frekansı, b) NiO kaplı kristal frekansı.....	85

Şekil 4.2:	NiO kaplama yapılmadan önce alınan frekans görüntüleri, a) Osiloskop yardımıyla, b) Frekansmetre kablo yardımıyla, c) Frekansmetre soket yardımıyla	86
Şekil 4.3:	NiO kaplama yapıldıktan sonra alınan frekans görüntüleri, a) Osiloskop yardımıyla, b) Frekansmetre kablo yardımıyla, c) Frekansmetre soket yardımıyla	86
Şekil 4.4:	a) Arduino'da elde edilen 1 Hz'lik kare dalga, b) Kare dalga ile birlikte RS232 sinyalleri (altta)	88
Şekil 4.5:	Bir yüzeyine kolonya damlatılan KKM kristalinin frekans tepkisi..	89
Şekil 4.6:	Bir yüzeyine de-iyonize su damlatılan KKM kristalinin frekans tepkisi	90

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: KKM araştırmaları ile ilgili bazı firma ve kuruluşlar.	12
Tablo 2.1: Kristal örgü modelleri.	15
Tablo 2.2: Kristal kesim tipleri ve özellikleri.	18
Tablo 2.3: KKM tekniğinin bazı uygulama alanları.	45
Tablo 3.1: Kristal osilatör devrelerinde kullanılan çeşitli entegreler.	56
Tablo 3.2: ATmega 2560 mikrodnetleyici modülünün bazı özellikleri.	59
Tablo 3.3: PIC16F628A mikrodnetleyicisinin bazı özellikleri.	61
Tablo 3.4: DHT22 sensörünün bazı teknik özellikleri.	64
Tablo 3.5: DS18B20 sensörünün bazı teknik özellikleri.	64
Tablo 3.6: SD belleğe periyodik olarak kaydedilen veri bloğu formatı.	67
Tablo 3.7: KKM kristalinin teknik özellikleri.	73
Tablo 3.8: Arduino ile LCD ekranda görülen kontrol menüsü.	78
Tablo 4.1: KKM kristalinin farklı cihazlarla ölçülen frekans değerleri ve hesaplanan kütle değişim miktarları.	87

KISALTMA LİSTESİ

AC	: Alternating Current (alternatif akım)
BAW	: Bulk Acoustic Wave (hacim akustik dalgası)
BEM	: Birleştirilmiş Eleman Modeli
BVD	: Butterworth Van-Dyke
CAD	: Computer Aided Design (bilgisayar destekli tasarım)
CMOS	: Complementary Metal Oxide Semiconductor (tümleyici metal oksit yarıiletken)
DC	: Direct Current (doğru akım)
DDS	: Direct Digital Synthesizer (doğrudan dijital sentezleyici)
DGM	: Darbe Genişlik Modülasyonu
DNA	: Deoksiribo Nükleik Asit
DNT	: Di Nitro Tolüen
ECL	: Emitter Coupled Logic (emiter kuplajlı lojik)
EGDN	: Etilen Glikol Di-Nitrat
E-KKM	: Elektrokimyasal Kuartz Kristal Mikrobalans
FBAR	: Film Bulk Acoustic Resonator (film hacim akustik rezonatör)
FET	: Field Effective Transistor (alan etkili transistör)
FKD	: Faz Kilitlemeli Döngü
FPGA	: Field Programmable Gate Array (alanda programlanabilir kapı dizisi)
GKO	: Gerilim Kontrollü Osilatör
GKY	: Gerilim Kontrollü Yükselteç
HMTD	: Hekza-Metilen Tri-peroksit Diamin
İHM	: İletim Hattı Modeli
KKM	: Kuartz Kristal Mikrobalans
KKR	: Kuartz Kristal Rezonatör
KKM-D	: Kuartz Kristal Mikrobalans-Dağılım
LB	: Langmuir-Blodgett
LSD	: Liserjik Asit Dietilamid
MBP	: Moleküler Baskılı Polimer
MDA	: Metilen Dioksi Amfetamin
M-KKM	: Manyetik Kuartz Kristal Mikrobalans
MOSFET	: Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor (metal oksit yarıiletkenli alan etkili transistör)
NaCl	: Sodyum klorür
NiO	: Nikel Oksit
OKK	: Otomatik Kazanç Kontrolü
PETN	: Penta-Eritrol Tetra-Nitrat
PI	: Proportional-Integral (oransal-integral)
PLGA	: Poli Laktik-ko Glikolik Asit
PVD	: Physical Vapor Deposition (fiziksel buhar depozisyonu)
PWM	: Pulse Width Modulation
Q	: Quality factor (kalite faktörü)
QCM	: Quartz Crystal Microbalance
RDX	: Royal Demolition eXplosive (siklo-tri-metilen tri-nitramin)
RF	: Radyo Frekans
RH	: Relative Humidity (bağıl nem)

SAW	: Surface Acoustic Wave (yüzey akustik dalgası)
SD	: Secure Digital (güvenli sayısal)
SiO₂	: Silisyum dioksit
TATP	: Tri-siklo AseTon Peroksit
THC	: Tetra Hidro Cannabinol
TNT	: Tri Nitro Tolüen
TSM	: Thickness Shear Mode (kalınlık kayması modu)
TTL	: Transistor Transistor Logic (transistör transistör lojik)
USART	: Universal Synchronous/Asynchronous Receiver/Transmitter (evrensel senkron/asenkron alıcı/verici)
YF	: Yüksek Frekans
YTF	: Yüksek Temel Frekans

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca bilgi ve birikimlerinden yararlandığım değerli hocam Prof. Dr. Seydi DOĞAN'a,

Tez çalışmalarına olan önemli eleştiri ve katkılarından dolayı Serkan GÜRKAN, Hasan SORGUNLU ve Ersan KOÇ'a,

Literatür araştırmaları için çeşitli bilimsel yayınların takip edildiği internet sayfalarına erişim imkânı sağlayan Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğüne ve bu konuda teknik destek sağlayan üniversite personeline,

Her zaman olduğu gibi bu çalışmamda da benden desteğini esirgemeyen sevgili eşim Sibel'e ve motivasyon kaynağım olan oğullarım Utku ve Çağdaş'a,

Saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.
Temmuz 2017

Mustafa KARAPINAR

1. GİRİŞ

İnsanoğlunun hayatını sağlıklı bir şekilde devam ettirebilmesi için yaşadığı çevreyi iyi tanınması, onu meydana getiren unsurları iyi analiz etmesi ve onlardan en verimli şekilde yararlanmayı bilmesi gerekir. Doğal yaşamda karşılaşılan bazı problemlerin çözümü, mikroskobik açıdan bakıldığında doğanın kendini oluşturan organik ve inorganik maddelerin içinde yatmaktadır. Organizmalar ve maddeler, kendisini oluşturan en temel yapı taşları olan birim hücreler, moleküller ve atomlardan meydana gelir. Dolayısıyla mikro veya nano boyuttaki bu unsurların tespit edilebilmesi, davranışlarının ve özelliklerinin incelenebilmesi bilimsel araştırma ve teknolojik gelişmelerin ışığında mümkün olur.

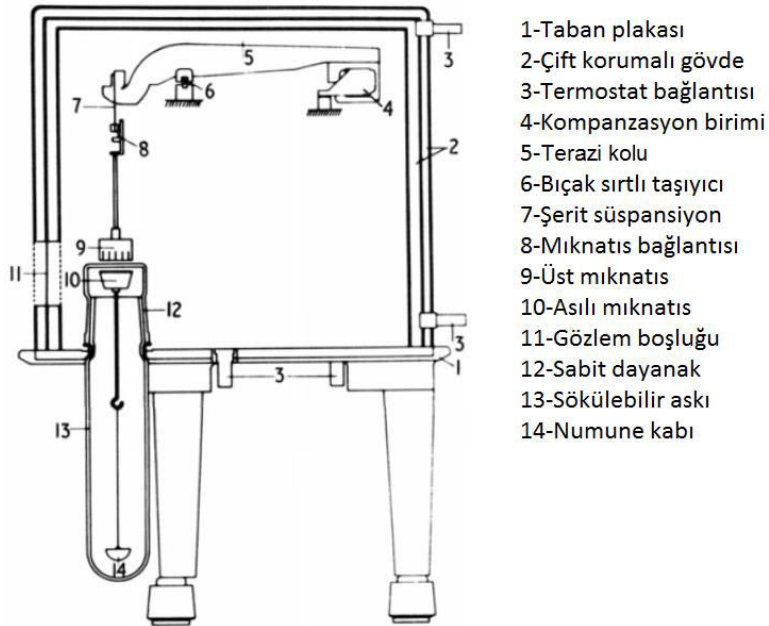
Tarihsel süreç içinde maddelerin küçük miktarlarının algılanması ve incelenmesi ile ilgili bazı fikirler ortaya atılmış ve değişik yöntemler kullanılmıştır. Eski Mısır uygarlığında ağırlık ölçmek için Şekil 1.1'de görüldüğü üzere eşit kollu terazilerin kullanıldığı bilinmektedir. Arşimet (M.Ö. 285-212), krala ait tacın saf altından yapıp yapılmadığını bulmak için, taç ile aynı ağırlığa sahip saf altın bir külçeyi ağzına kadar su dolu bir kaba daldırılmış, aynı kaba tacı da koyduğunda taşan su miktarlarını karşılaştırıp kütle farkını bulmuştur. O tarihlerde bu yöntemle yapılan kütle ölçüm hassasiyeti günümüzde kullanılan kütle ölçekleriyle kıyaslandığında 10 gramlar civarında olduğu bilinmektedir [1, 2].



Şekil 1.1: Mısır Uygarlığında eşit kollu terazinin kullanıldığına dair bir papirüs.

Avrupa’da aydınlanma çağı ile birlikte birçok alanda olduğu gibi analitik ölçümler için de belirli teoriler üretilmeye ve pratik çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. 1886’da Warburg ve Ihmori yaptıkları ilk mikro terazi ile kütleleri 10^{-6} kg hassasiyetinde ölçmüşlerdir. 1895 yılında Angström tarafından, elektromanyetik dengeleme yöntemiyle oluşturulan mikro terazinin hassasiyetinin $1 \mu\text{g}$ ve yük kapasitesinin 2 g olduğu bildirilmiştir. Daha sonraları Emich, Angström terazisini geliştirerek hassasiyeti $1,5 \times 10^{-8}$ kg olarak iyileştirmiştir. 1909’da Steele ve Grant, ince kuartz çubukların yer aldığı basit yapıdan oluşan vakum mikro terazi geliştirmişler ve yaklaşık $3,8 \times 10^{-9}$ kg’lık hassasiyet elde etmişlerdir. 1920’de Petterson tarafından ince kuartz liflerin süspansiyonu prensibi kullanılması sonucu kütle ölçüm hata oranı 10^{-10} kg’a kadar düşürülmüştür [2-5].

1962’de Cahn ve Schultz, fotoelektrik algılayıcı ve hareketli bobin sisteminin yer aldığı ve günümüzde de yaygın olarak kullanılan bir vakum mikro terazi geliştirmişlerdir. 1969’da Sartorius ve Werke tarafından yapılan manyetik süspansiyonlu terazinin prensip şeması Şekil 1.2’de gösterilmiş olup bu tip teraziler teorik olarak klasik terazilerin geldiği son teknolojiyi içermektedir. Günümüzde, titreşimsiz ortam ve sabit sıcaklıklarda, laboratuvarlarda kullanılan klasik mikro terazilerle ortalama $0,1 \mu\text{g}$ hassasiyetlerinde ölçüm yapılabilmektedir [2].



Şekil 1.2: Manyetik süspansiyonlu mikro terazinin prensip şeması [2].

Yukarıda verilen ve günümüzde kullanılan kütle ölçme yöntemlerinin temelinde maddelere etki eden yerçekimi kuvvetinin kullanılması esası vardır. Ölçülecek kütle, bilinen başka bir ağırlık ile veya eşdeğer bir kuvvetle (elastik kol, burgulu yay, manyetik, vb.) karşılaştırılarak bulunmaktadır (Şekil 1.3). Son zamanlarda özellikle oldukça küçük kütleleri ölçmede farklı bir yöntem kullanılmaktadır. Eğer ölçülecek kütle düzenli mekanik titreşim yapan bir sistemin üzerine yerleştirilirse, sisteminin doğal frekansı değişmektedir. Buradan hareketle frekans değişimlerinden faydalanılarak, klasik yöntemlerle belirlenen ölçümlere kıyasla çok daha küçük kütleler belirlenebilmektedir. İlk olarak bu gerçeği fark eden Sauerbrey [6] 1959'da geliştirdiği kuartz kristal mikrobals (KKM) yöntemiyle kütle değişimlerini 10^{-13} kg hassasiyete kadar ölçebilmeyi başarmıştır. Bu yöntemle daha hassas analitik ölçümlerin yolu açılmıştır.



Şekil 1.3: Günümüzde kullanılan çeşitli mikro teraziler.

KKM, kuramsal olarak piezoelektrik etkiye dayanan, düşük maliyetli ve çok hassas bir kütle ölçme yöntemidir. Günümüzde bu yöntemle 10^{-16} kg'a (0,1 pg) kadar kütle değişimlerini tespit edebilmek mümkün hale gelmiştir [3, 4]. KKM yönteminin temel yapıtaşı olan kuartz kristal rezonatör (KKR) bazı ince filmler ile kaplandığında "KKM sensörü" olarak adlandırılmaktadır. KKM sensörler son 20-30 yılda birçok uygulama için iyi bir analitik yöntem olarak yer almıştır.

KKM yönteminin keşfedildiği ilk zamanlarda, KKM sensörleri gaz fazındaki ortamlarda yaygın şekilde kullanılmıştır [7,8]. Daha sonraları, kristal yüzeyine kaplanan film kalınlığını belirleyen ve sıvı ortamlarda kullanılabileceğini gösteren bazı çalışmalar yapılmıştır [9-11]. Önceleri, KKM sensörünün sıvı koşullar altında kullanımı konusunda literatürde birkaç çalışmaya rastlanılmaktadır [12-14]. KKM ile

temas halinde olan viskoelastik maddeler için yapılan fiziksel modellemeler [15, 16] ile polimerlerin viskoelastik ve sensör yüzeyine kaplanan malzemelerin mekanik özelliklerinin incelenmesine imkân sağlanmıştır. Bu gibi durumlarda "akustik olarak ince" veya "akustik olarak kalın" kaplamalar gibi kavramlar büyük önem taşımaktadır [17]. Kalın bir viskoelastik filmin sıvı ile temas halinde olması durumunda, gerçekleşmesi muhtemel olarak beklenen olayların kapsamlı olarak açıklanabilmesi için, sensörün tam bir karakterizasyonu önem arz etmektedir. Ancak, akustik bakımdan ince filmler için fiziksel modellemelerde büyük basitleştirmeler yapılabilir. Bu durumda sensör karakterizasyonu ve ilgili fiziksel özelliklerin elde edilmesi kolaylaşır ve sonucunda aşağıda verilen çalışmalara da ışık tutulabilir [18]:

- Newtonsal ve viskoelastik sıvıların fiziksel karakterizasyonu [19, 20],
- Elektrokimyasal süreçlerde iletken polimerlerin davranışlarını incelemede kullanılan yük transfer analizi [21-23],
- Bağışıklık reaksiyonlarının saptanması ve biyosensörlerin gelişimi [24-28].

Yapılacak en basit çalışmalarda dahi sensör karakterizasyonuna uygun elektronik arayüzler kullanılması gereklidir. KKM sensörünün karakterizasyonu genel olarak üç ana aşamadan oluşur:

1. Belirli bir uygulama için uygun elektronik ve hücre arayüzlerinin tasarımı ve KKR'ün elektriksel parametrelerinin ölçülmesi [29, 30],
2. Ölçümlerle ilişkili uygun modellemenin yapılması, matematiksel algoritmaların oluşturulması ve seçilen modele uygun fiziksel parametrelerin çıkarılması [31, 32],
3. Bu parametreleri açıklayan fiziksel, kimyasal veya biyolojik olayların yorumlanması [33, 34].

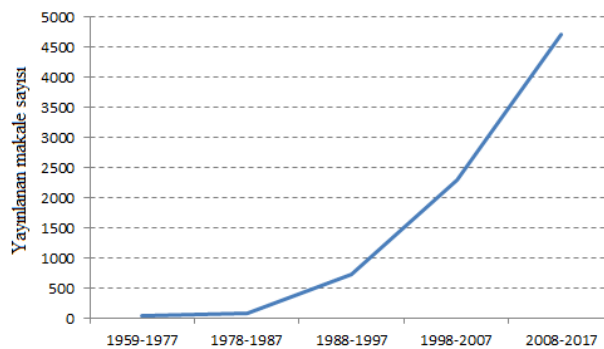
Gaz veya buhar fazlı uygulamalarda kuartz rezonatörlerin Q faktöründe pek değişim olmamaktadır. Bu durumda KKM sensörünü izlemenin en basit yolu klasik osilatörleri kullanmaktır. En çok kullanılan Pierce, Colpitts ve Miller kristal osilatörlerinden herhangi biri bu kullanım için uygundur. Kullanılan sensör dizilerinde osilatörler arasında kuplaj veya sinyal karışımını önlemek için kuartz rezonatörün algılayıcı yüzünün topraklanması avantaj sağlamaktadır [35].

KKM sensörlerinin sıvı koşullar altındaki uygulamaları hem analiz hem de kullanılan sistemler açısından gaz ve vakum ortamlara kıyasla oldukça karmaşıktır. Şekil 1.4’de çeşitli firmalar tarafından ticari olarak üretilmiş ve hassas ölçümler yapabilme kabiliyetine sahip KKM cihazları verilmiştir.



Şekil 1.4: KKM analizörleri. a) QCM200 Digital Controller (Stanford Research Systems), b) Q-Sense Analyzer (Biolin Scientific).

KKM yönteminin viskoz maddeler ile olan ilişkisinin ortaya çıkarılmasından sonra biyosensör araştırmalarında büyük artışlar meydana gelmiştir. Bu tekniğin ilk defa keşfedildiği 1959’dan bugüne kadar KKM tabanlı sensör araştırmalarına ait yayın sayılarının yıllara göre değişim grafiği Şekil 1.5’de verilmiştir. Grafik incelendiğinde 90’lı yıllardan sonra yapılan yayın sayılarındaki artışta bir yükselme olduğu dikkati çekmektedir. Bunun sebepleri arasında KKM sensörünün sıvı ortamlardaki parametrelerinin ortaya çıkarılması, nanoteknolojik araştırmalara verilen önem ve KKM tekniğinin çok geniş bir araştırma alanına sahip olması gösterilebilir.



Şekil 1.5: Keşfedildiğinden bu yana KKM tabanlı sensörler kullanılarak yapılan yayın sayıları (28.02.2017 tarihinde www.sciencedirect.com sitesinden alınmıştır).

İlk zamanlarda daha çok gaz fazındaki maddelerin algılayıcı yüzeylerde birikmesi ve kütle değişimleri incelenmiştir. Buna bağlı olarak uçucu organik bileşikler ve nemi algılayabilen bazı kimyasal sensör çalışmaları yapılmıştır. Webber ve diğ. [8], hava kirliliğini ölçmek için KKM yöntemini kullanarak havadaki amonyak, hidrojen sülfür ve hidrojen klorür gazlarını tespit etmişlerdir. Savkun ve diğ. [36], polyamid ve silika jel kaplı iki ayrı KKM kristali ile yaptıkları deneylerde gazlardaki nem oranını ölçmüş olup, silika jelli KKM sensörünün %10'un altındaki nem oranlarına oldukça hassas olduğunu, polyamid kaplı KKM sensörünün ise daha düşük hassasiyette fakat daha geniş bir ölçüm aralığına (%1-100) sahip olduğunu belirtmişlerdir. Tai ve diğ. [37], grafen-oksit ve çinko-oksit ince film tabakaları ile kapladıkları KKM sensörlerini kullanarak %11-%97 aralığındaki nem oranlarını 41Hz/RH% hassasiyetle ölçtüklerini rapor etmişlerdir. Hamid ve diğ. [38], çinko ftalosiyanın kaplamalı KKM sensörleriyle hekzan ve benzen organik buharlarının havadaki konsantrasyonlarını ölçtüklerini bildirmişlerdir.

LB ince filmler optik, biyolojik ve elektriksel özelliklerinden dolayı bazı sensör araştırmalarında oldukça sık kullanılmaktadır. Çok katmanlı LB ince filmlerin üretimi esnasında KKM yöntemi kullanılarak film kalınlığı ve kütle miktarı izlenmekte ve kontrol edilebilmektedir. Böylece moleküler tabakaların kütle değişimleri takip edilerek ince filmler karakterize edilebilir. Kaushik ve diğ. [9], 5 MHz'lik çift elektrotlu kuartz kristalinin üzerine kapladıkları indiyum filminin kalınlığını KKM yöntemi ile ölçtüklerini yayınlamışlardır. Çapan ve diğ. [39], KKM kullanılarak LB ince film kaplama tekniği vasıtasıyla araşidonik asitin kuartz kristal üzerine büyütülmesini gerçekleştirmiş ve büyütme miktarını nanogram hassasiyetinde ölçerek filmin karakterizasyonunu yapmışlardır. Erdoğan ve diğ. [40], Açıkbaş ve diğ. [41] aynı yöntemle polimer LB ince filmleri karakterize ettiklerini ve çeşitli organik gazları tespit ettiklerini rapor etmişlerdir.

Elektrokimyasal süreçlerin izlenmesinde ve korozyon çalışmalarında KKM çok sık kullanılan yöntemlerden biridir. Kimyasal reaksiyonlarda ortaya çıkan ve analizi yapılacak madde miktarları elektrokimyasal KKM (E-KKM) yöntemiyle gerçek zamanda ve yüksek duyarlılıkla ölçülebilmektedir. KKM yönteminin kullanılmaya başlamasından yaklaşık 30 yıl sonra "E-KKM" terimi literatürde yer almaya başlamış olup, bu yöntem elektrokimya pazarının gelişimine büyük katkı

sağlamıştır [21]. Bruckenstein ve Shay [42], E-KKM sensörlerinin frekans ölçümleri için TTL (Transistör-Transistör Lojik) tabanlı bir devre geliştirmişler ve bunun elektro-gravimetrik çalışmaları kolaylaştırdığını rapor etmişlerdir. Aynı çalışmada çözelti sıcaklığı, sıvı viskozitesi ve KKM kristali üzerindeki sıvı yüksekliklerini inceleyerek kütle duyarlılığını hesaplamada kullanılan parametreleri ortaya çıkarmışlardır. Levi ve diğ. [43], lityum batarya elektrotlarında oluşan deformasyonları E-KKM yönteminin farklı bir uygulaması ile incelemişlerdir.

Viskoelastik özellik gösteren sıvılarda kütle algılama yönteminin teorik ve pratik olarak eksiklikler içermesi önemli bir dezavantajdı. Kanazawa ve Gordon [10] bu eksikliği gidererek sıvı içi kütle değişimlerini tespit etmeyi başarmış olup, sıvı yoğunluğu ve viskozitesi gibi bazı parametrelerin KKM yöntemi ile tespit edilebilmesinin yolunu açmışlardır. Bu keşif sensör araştırmalarında bir dönüm noktası olmuş ve KKM sensörü birçok uygulamada iyi bir analitik yöntem haline gelmiştir. Bu yöntem; biyosensörlerde, biyomoleküler etkileşimlerin analizinde, bakteriyel yapışmanın araştırılmasında, patojen ve mikroorganizma tespitinde, polimer film-biyomolekül veya hücre substrat etkileşimlerinin incelenmesinde, immünosensörlerin sıvı ve polimer karakterizasyonunda, sıvı içi elektrokimyasal uygulamalarda kapsamlı bir şekilde kullanılmaktadır. Menon ve diğ. [44], suya dayanıklı ve bazı organik bileşiklere duyarlı bir tür polimer ile kapladıkları KKM sensörünü kullanarak sudaki organik kirleticilerin tespitine yönelik çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Rodriguez ve diğ. [45], organik film tabakaların su emilimini izlemek üzere sıvı ortamında kararlı olarak çalışan bir osilatör devresi tasarlamışlardır. Pasif bir KKM sistemi tasarlanarak yapılan benzer bir çalışmada Bustabad ve diğ. [46], polimer membranları suya maruz bırakarak hidrasyon (su alımı) davranışlarını ortaya çıkarmışlardır. Gupta ve diğ. [47], portakal ve elma suyundaki bir tür antioksidan olan kaempferol miktarını tespit etmek için bir KKM nanosensör geliştirdiklerini rapor etmişlerdir. Montoya ve diğ. [48], tüberküloz bakterisi tarafından salgılanan 38 kDa proteinin algılanmasına yönelik yaptığı çalışmalarda yeni bir piezoelektrik immünosensör geliştirmişler ve KKM yöntemi yardımıyla tüberküloz hastalığının teşhisini rapor etmişlerdir. Sadık ve diğ.[49], farklı yoğunluklardaki glikoz katkılı saf suyun glikoz seviyelerinin ölçümünü gerçekleştirmek için bir KKM tabanlı sensör sistemi tasarlamışlardır.

George ve diğ.[50], ismini M-KKM (manyetik KKM) verdikleri bir yöntemle manyetik alanın kimyasal reaksiyonlara etkisini incelemişlerdir. Uzun yıllardan beri bir güvenlik sorunu haline gelen ve insanlığı tehdit eden patlayıcıların KKM yöntemi ile tespit edilmesi son zamanlarda öne çıkan çalışmalar arasına girmiştir [51]. Montméat ve diğ. [52], DNT ve TNT patlayıcı yapısına benzeyen dinitro-triflorometoksi-benzen maddesinin havaya yaydığı nitro-aromatik bileşikleri algılamaya yönelik çalışma yürütmüşlerdir. Benzer bir çalışma Fan ve diğ. [53] tarafından TNT içerikli patlayıcıların tespiti için yapılmıştır. Yapılan çalışmada TNT moleküllerine karşı seçici özelliği olan ve tütün mozaik virüsünün mutant proteinlerinden oluşan algılayıcı tabakayı KKM sensörü üzerine büyüterek TNT buharına karşı tepki gösteren KKM sensörünün deneysel sonuçlarını rapor etmişlerdir. Moleküler baskılı polimerlerin kullanıldığı başka bir çalışmada ise Tancharoen ve diğ. [54], KKM yöntemi ile DNT ve TNT'yi algıladıklarını bildirmişlerdir.

KKM tekniği ile gerçekleştirilen sensör uygulamaları daha çok fizik, kimya ve biyoloji bilim dallarının çalışma alanları için kullanılmaktadır. Ancak, KKM tekniğinin gerçekleştirildiği sistemlerin donanım ve yazılım unsurları başlı başına birer mühendislik çalışmasıdır. Donanımsal çalışmalar, bu teknikte kullanılan aparatların ve elektronik devrelerin tasarımı, geliştirilmesi ve iyileştirilmesi aşamalarını içerir. Bilgi teknolojilerindeki gelişmelere paralel olarak KKM sistemlerinde kullanılan bilgisayar arayüzleri veya elektronik sistemlerde kullanılan mikrodenetleyici yazılımlarının tasarlanması ve geliştirilmesi de bu çalışmaların görünmeyen boyutudur.

Zhang ve Feng [55], sıvı içindeki KKM sensörünün genlik ve frekans değerlerini eşzamanlı ölçerek ve sensörün enerji dağılım etkisi ile kütle yüklenme etkisini birbirinden ayırarak, KKM sensörünün titreşim genliği ile hareketli direnci arasında bir bağlantı olduğunu ve buradan yola çıkarak sıvı içi kütle değişimlerinin sıvı sönümlenme etkisinden ayrılabilceğini göstermişlerdir. Nakamoto ve diğ. [56], benzer bir çalışmada KKM sensöründeki kütle yükleme etkisi ile birlikte viskoelastik etkiyi devre analizi yöntemleri ile ortaya çıkarmışlardır. Lucklum ve Hauptmann [57], " Δf - ΔR tekniği" olarak isimlendirdikleri bir yöntemle viskoelastik film ile kaplı KKM sensörünün sıvılardaki davranışını analiz etmişlerdir. Rodriguez-Pardo

ve grubu [58-61], Miller osilatörünün en uygun hale getirilmesinde kullanıcılara yardımcı olması maksadıyla bir CAD arayüzü tasarımı gerçekleştirmişler, KKM sensörlerinin sıvı ortamı uygulamalarında kullanılacak elektronik osilatör devrelerinin tasarım metotlarını araştırmışlar ve Miller osilatör devresinin frekans değişimi ile hareketli direnç değişiminin eşzamanlı olarak ölçülebileceğini göstermişlerdir.

Hauptmann ve diğ. [62], kirliliğe neden olan hidrokarbonların deniz suyu içindeki miktarlarını algılamaya yönelik bir çalışmada 8 adet KKM sensör dizisi içeren bir elektronik dil tasarlamışlardır. Zampetti ve diğ. [63], çok kanallı KKM sensör sistemi ile minyatür bir elektronik burun tasarlayarak, bu tasarımda kullandıkları tek osilatörü zaman paylaşımli anahtarlama yöntemi ile dört ayrı KKM sensörüne bağlamak suretiyle ölçüm gerçekleştirmişlerdir. Ferrari ve diğ. [64], otomatik kapasitans kontrollü bir osilatör devresi kullanarak KKM sensörüyle suda yaptığı ölçümlerde rezonans frekansı, kalite faktörü ve düzeltilmiş paralel kapasiteyi aynı anda ölçerek, ölçüm sonuçlarının empedans analizinden elde edilen sonuçlara benzerlik gösterdiğini rapor etmişlerdir. Arnau ve diğ. [65], KKM sensörlerinde seri rezonans frekansı, hareketli direnç ve paralel kapasitansın belirlenmesini sağlayan otomatik kapasitans kontrol tekniğinin yeni bir yöntemini ortaya koymuşlardır.

Avramov [66], yüksek viskoziteli sıvı ortamlarda KKM tabanlı sensör çalışmaları için kullanılabilecek 0-faz pasif LC devreyi tasarlayarak, filtre devresi yardımıyla KKM sensörünün seri rezonans frekansını ve hareketli direncini ölçmüştür. Itoh ve Ichihashi [67], KKM empedansını bir ağ analizörü ile ölçerek seri rezonans frekansı üzerinden bir teori geliştirmişler ve sensör karakteristiğini çıkarmışlardır. Wu ve diğ. [68] tarafından gerçekleştirilen benzer bir çalışmada, KKM sensörüne doğrudan bağlantı yapmadan sensör parametreleri endüktif kuplaj yöntemi ile ölçülerek, sensör admitansındaki değişimlerin kullanılan bobinin kuplaj faktöründeki değişimlere paralel olduğu belirtilmiştir. Özmen ve diğ. [69], KKM sensör dizisi kullanarak yapay sinir ağları yöntemi ile gaz karışımı bileşenlerini %84.5 ve %94.3'lük başarı oranlarıyla tayin ettiklerini rapor etmişlerdir. Saraoğlu ve Çakmak [70] yaptıkları benzer bir çalışma ile nefes neminin KKM sensörlere etkisini yapay sinir ağı ile inceleyerek, nefes kokusundan hastalık tanısı konabileceğini öne sürmüşlerdir.

Valdés ve diğ. [71], KKM sensörleri için FPGA tabanlı bir frekans ölçüm sistemi geliştirmiş ve farklı tasarım teknikleri kullanarak 40 MHz'lik bir bant genişliği ve 0,05 Hz'lik bir çözünürlük elde etmişlerdir. Molanes ve diğ. [72] tarafından gerçekleştirilen benzer bir çalışmada, frekans ölçümleri için yüksek doğruluğa sahip, düşük maliyetli, taşınabilir ve esnek bir çözüm ortaya konulmuştur. Koyoma ve diğ. [73], pikogram düzeyinde kütle ölçüm hassasiyetine sahip KKM biyosensörleri için kullanılabilir yeni bir elektronik devre sistemi geliştirmiş ve tasarımlarında telekomünikasyonda kullanılan bir frekans ölçüm tekniği kullanarak frekans kararlılığını 5×10^{-3} ppm/saat olarak elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Matinez ve diğ. [74], yüksek hassasiyetli DNA biyosensörü olarak kullanılan 50 MHz'lik KKM sensörünün elektronik osilatör devresi tasarlamışlardır. Montagut ve diğ. [75], biyosensör uygulamaları için yararlı olabilecek bir karakterizasyon yöntemini (faz/kütle duyarlılığı) deneysel olarak doğrulamışlardır.

Jiang ve Bo [76], geleneksel yöntemlerle ölçüm yaparken ortaya çıkan zaman gecikmesinin önüne geçmek için yeni bir çift çekirdekli KKM devresi tasarlamışlardır. Bu tasarımda, referans ve ölçüm sensörleri kullanılarak fark frekans elde edilmiş ve işlemler bu fark frekans üzerinden gerçekleştirilmiştir. Chang ve diğ. [77] benzer bir çalışma yürüterek, KKM biyosensörler için heterodin prensibine göre çalışan sinyal işleme devresi tasarlamışlardır. Tasarladıkları devrenin, iki osilatör, bir karıştırıcı ve bir alçak geçiren filtreden oluştuğunu ve KKM biyosensörlerinin frekans değişimlerinin bu devreyle takip edildiğini rapor etmişlerdir. Lu ve diğ. [78], sıvı ortamında bulunan iki KKM sensörünün frekanslarını ölçmek için faz kilitlemeli döngü (FKD) devresinden oluşan diferansiyel frekans detektörü tasarladıklarını bildirmişlerdir. Özen ve Ebeoğlu [79], sıvılardaki kirleticileri belirlemek için sekiz adet KKM sensör dizisinden oluşan mikrodenetleyici ve bilgisayar kontrollü bir sistem tasarladıklarını rapor etmişlerdir. Satoh ve diğ. [80], endüktif reaktans bölgesinde negatif direnç gösteren, çift rezonanslı kuartz kristal osilatör kavramını tanımlamış ve eşdeğer devre empedansı analizinde kristal osilatörün iki terminalli modelini kullanmışlardır. Songjerm ve Leelarasmee [81], KKM sensörü yüzeyinde biriken kütle hesaplamak için KKM rezonans frekansını ve tepe akımını ölçen 0.5 μ m'lik bir CMOS devre tasarlamışlardır. Addabbo ve diğ. [82], sıvı içi uygulamalarda KKM osilatör devreleri ile birlikte kullanılmak üzere, ARM işlemcili ve DDS modüllü bir frekans metre prototipi yapmışlardır. Uzal ve diğ. [83], AC-

elektrogravimetrik ölçümler için 1 KHz-1 MHz bant genişliğinde çalışan bir frekans/voltaj dönüştürücü devre tasarlamış ve tasarımda FM demodülatörü kullanarak daha iyi frekans tepkisi, aktif filtre kullanarak da daha yüksek duyarlılık elde etmişlerdir. Bouřa ve Kroutil [84], osilatör devrelerinde kullanılan seri ve paralel rezonanslı iki temel tasarımı deneysel olarak karşılaştırmışlardır.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, KKM için geliştirilen elektronik sistemleri çeşitli kategorilere ayırmak mümkündür. Daha çok hava veya vakum ortamda ölçüm yapan sistemler ve viskoz ortamda ölçüm yapan sistemler olarak iki kategori altında çalışmalar verilmiştir. Ayrıca tek sensörlü veya çok sensörlü ölçüm sistemi şeklinde de sınıflandırma yapıldığı durumlarla karşılaşılmaktadır. Çok sensörlü ölçüm sistemlerinde örnekleme zamanı ve sensörlerin kendi aralarında girişim yapması gibi bazı zorlukları vardır. Bu zorlukların üstesinden gelmek için yapılacak iyileştirmelerde maliyet ve cihaz boyutlarının da göz ardı edilmemesi gerekir. Tablo 1.1’de verilen bazı firma ve kuruluşlar, günümüz KKM araştırmaları yapan, KKM tabanlı sensör, cihaz veya sistem geliştiren ve bunların ticari uygulamaları konusunda nanoteknolojik araştırmalar gerçekleştirmektedir. Üretilen cihaz veya sistemlerin bazıları ölçüm, veri toplama ve karakteristik analiz yapabilme özelliklerini bir arada bulundurmaktadır. Bu sistemlerle vakumda, havada, viskoelastik ve elektrokimyasal ortamlarda KKM çalışmaları yapılabilmesi mümkün kılınabilmektedir.

Nanoteknoloji, maddelerin moleküler veya atomik seviyedeki davranışlarını inceleyen ve kontrol eden bir alandır. Tohumlarının 20’nci yüzyılda atıldığı ve meyvelerinin de 21’inci yüzyılda toplanmaya başlandığı nanoteknoloji çalışmaları tüm hızıyla devam etmektedir. Özellikle hassas, hızlı ve güvenilir sonuçlar verebilecek sensörlerin geliştirilmesine yönelik yapılan araştırmalar çok yönlü devam etmektedir. KKM da bu çalışmalarda kullanılan önemli tekniklerden biridir. KKM, ölçme ve veri toplama işlemlerinde fizik, kimya, biyoloji ve mühendislik alanlarında farklı disiplinlerin tercih ettiği bir tekniktir. Bunlar arasında, ince filmlerin karakterize edilmesi, madde analizi, biyomedikal ve biyokimyasal araştırmalar, kimyasal ve biyolojik gazların tespiti, elektro-kimyasal tepkimelerin incelenmesi gibi durumlar sayılabilir. KKM tekniğinin emsallerine göre daha pratik, hassas ve ekonomik olması, kalibrasyon gerektirmemesi, çevresel etkilerden zarar

görmemesi, aynı şartlar altında her zaman doğru sonuçlar vermesi, kalitatif ve kantitatif analiz imkanı sağlaması, tercih edilmesinin temel nedenlerinden bazılarıdır.

Tablo 1.1: KKM araştırmaları ile ilgili bazı firma ve kuruluşlar.

Firma veya Kuruluş Adı	Web Sitesi (Şubat 2017)
Q-Sense	www.biolinscientific.com/q-sense
Inficon	www.inficon.com
3t analytik	www.3t-analytik.de
Elba Tech Srl	www.elbatech.com
Tectra GmbH Physikalische Instrumente	www.tectra-gmbh.com/qmb.htm
Novaetech	www.novaetech.com www.openqcm.com
Awsensors	awsensors.com
Testbourne	www.testbourne.com/quartz-sensor-crystals
Sierra Sensors	www.sierrasensors.com
Quartz Pro	www.quartzpro.com/category.html/QCM-sensors-2
Stanford Research Systems, Inc.	www.thinksrs.com/products/QCM200.htm
QCM Research	www.QCMresearch.com
QCM Labs	www.QCMLab.com
CH Instruments, Inc.	www.chinstruments.com
Lap-Tech	www.laptech.com
Eco Chemie	www.ecochemie.nl
Nihon Dempa Kogyo Co., Ltd.	www.ndk.com/en/products/search/biosensor
Andreas Hettich GmbH & Co.KG	www.hettweb.com/qcellt.html
Telonic Instruments	www.telonic.co.uk/QCM-s/1833.htm
Attana	www.attana.com/about-us/QCM-technology
Renlux Crystal	eng.renluxcrystal.com
Jiaying JingKong Electronic Co.,Ltd	jasmineliao.en.hisupplier.com
Colnatec	colnatec.com/high-temp-QCM

Son yıllarda KKM tekniğinin kullanıldığı ve somut sonuçların alındığı birçok çalışma mevcuttur. Özellikle gıda güvenliği, kan ve ilaç analizi, hava kalitesi ve gaz ölçümleri, organik buharların belirlenmesi, uyuşturucu ve patlayıcı tespiti gibi alanlarda kullanılmaya başlayan sensörler, KKM tekniğinin birer uygulamasıdır. Yukarıda belirtilen uygulamalar için gerçekleştirilecek olan çalışmalarda kullanılacak deney düzeneklerinin hassas, güvenilir, kullanımı pratik ve aynı zamanda maliyet açısından da ekonomik olması önem arz etmektedir. Ülkemizde bu tür çalışmaların gerçekleştirilebileceği deney düzeneklerinin milli imkânlar

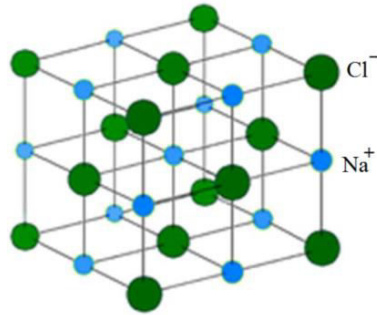
çerçevesinde geliştirilmesine ve çeşitlendirilmesine ihtiyaç söz konusudur. Bu ihtiyaçların giderilmesine katkı sağlaması amacıyla, bu tez çalışmasında, çok kanallı bir KKM veri toplama sisteminin tasarımı yapılmış ve prototipi gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışması giriş, kuramsal temeller, sistem tasarımı ve sonuç olmak üzere toplam 4 bölümden oluşmaktadır. Giriş bölümünde araştırma konusunun hangi ihtiyaçtan ortaya çıktığı, tarihsel süreç içinde yapılan çeşitli çalışmalar özetlenmiş, literatürde KKM tekniği alanında yapılan sensör araştırmaları ve bu teknik için geliştirilen elektronik donanımı ile ilgili çalışmalara kısaca yer verilmiştir. Tezin ikinci bölümünde tez konusu ile ilgili kuramsal temeller ele alınmış; kristaller, kristal osilatörler ve kuartz kristal mikrobals gibi teorik bilgi ve ilgili matematiksel bağıntılar verilmiştir. Üçüncü bölümde çok kanallı kuartz kristal veri toplama sisteminin tasarım aşamaları donanım ve yazılım ana başlıkları altında incelenmiş, sisteme ait çizim ve fotoğraflara yer verilmiştir. Tezin sonuç bölümünde ise, geliştirilen KKM sisteminin genel özellikleri ve kullanımı ile ilgili bazı detaylar verilmiş, örnek test çalışmasının sonuçları verilmiş ve literatür ile kıyaslaması yapılmıştır. Ayrıca ilerideki çalışmalara ışık tutması açısından bu sistem ile ilgili geliştirilebilecek veya eklenebilecek özellikler de bu bölümde önerilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Kristaller

2.1.1 Kristal Yapı

Kristal, antik Yunanca “krystallos” kelimesinden gelen ve anlamı “buzlu kaya” olan bir terimdir. Bilimsel anlamda kristal, kendisini oluşturan atomların, iyonların veya moleküllerin üç boyutlu uzayda düzenli olarak, tekrarlanan bir örgüde sıralandığı katıdır. Bu keşif ilk olarak 1848 yılında Auguste Bravais tarafından yapılmış ve katı maddeleri kristal yapılarına göre sınıflandırılmıştır. Katı atomlarının veya iyonlarının birbirlerine göre yerleşimi esas alınarak yapılan bu sınıflandırma yoğun madde fiziğinde yerleşik bir model olarak kullanılmaktadır. Bu modele göre atom merkezlerinin koordinatları uzayda işaretlendiğinde tekrarlayan nokta kümelerinden oluşan bir örgü yapısı elde edilir. Bu yapı “kristal örgü” (Bravais lattice) olarak adlandırılır. Örgülerin tekrarlanabilir olması, onları birim hücre denilen basit geometrilere indirgenmelerine olanak sağlar. Atomlar birim hücrede örgü noktalarında bulunur ve örgü noktalarının birbirlerine göre yerleşim geometrisi kristal yapının karakteristiğini verir. Şekil 2.1’de NaCl (sofra tuzu) molekülünün kübik kristal yapısı gösterilmiştir. Bravais, doğadaki 7 kristal sistemi içinde toplam 14 farklı simetri grubuna ayrılan örgü yapılarının bulunduğunu ortaya koymuştur [85, 86].



Şekil 2.1: NaCl molekülünün kübik kristal yapısı.

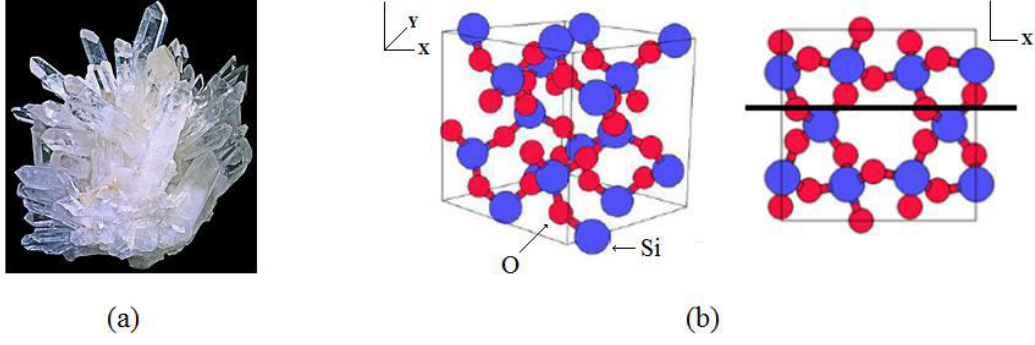
Kristalografi bilim dalında daha detaylı incelenen kristal sistemleri, sınıflandırılırken örgü yüzeyleri arasındaki açılar ve örgü uzunlukları da dikkate alınır. Bu kristal sistemlerine ait örgü model yapıları Tablo 2.1’de verilmiştir. Kristal yapılarının sınıflandırılması, oluşturduğu maddenin optiksel, elektriksel, mekanik ve termal gibi bazı karakteristik özelliklerinin belirlenmesine etkili olur.

Tablo 2.1: Kristal örgü modelleri.

KRİSTAL AİLESİ							
	Triklinik	Monoklinik	Ortorombik	Rombohedral	Tetragonal	Hegzagonal	Kübik
1		$\beta \neq 90^\circ$ $a \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$\alpha \neq 90^\circ$ 	$a \neq c$ 		
2		$\beta \neq 90^\circ$ $a \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 				
3			$a \neq b \neq c$ 		$a \neq c$ 		
4			$a \neq b \neq c$ 				
1- Basit, 2- Taban merkezli, 3- Hacim merkezli, 4- Yüzey merkezli							

2.1.2 Kuartz Kristal

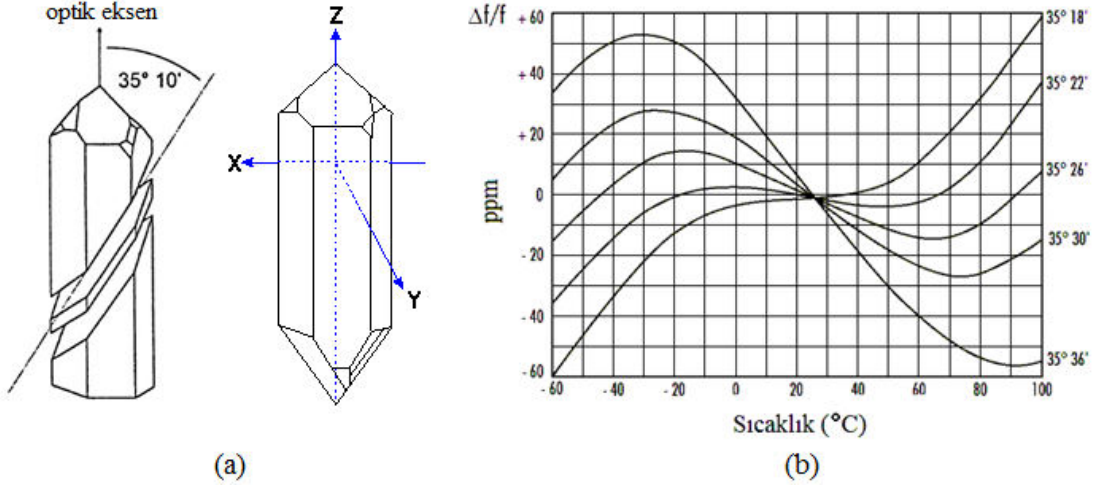
Kuartz, Şekil 2.2’de verildiği gibi dünyada en çok bulunan mineralden biri olup, saf silisyum dioksit (SiO_2) kristallerinden oluşur. Özgül ağırlığı $2,65 \text{ g/cm}^3$, sertliği 7 olan kuartz hekzagonal örgü yapısına sahiptir. Doğada kristal veya amorf (biçimsiz) halde bulunan kuartz oldukça sert bir mineral olup, içindeki yabancı maddelerin cins ve miktarına göre saydam, yarı saydam veya renkli görünümüleri mevcuttur. Günümüzde laboratuvar ortamında oldukça saf olarak üretilen suni kuartz kristaller de mevcuttur [86].



Şekil 2.2: Kuartz kristal. a) Görünüşü, b) Moleküler yapısı.

Kuartz kristaller optik yönleri birbirinden farklı; α -kuartz (sağa dönük) ve β -kuartz (sola dönük) olmak üzere iki tipte mevcuttur. Optik eksenleri bakımından birbirlerine göre simetrik olan bu iki kuartz tipi fiziksel olarak tamamen özdeştir. Osilatörlerde kullanılmak üzere üretimde α -kuartz tercih edilir. Kuartz kristal suda çözünmediği ve çoğu kimyasal çözücülerden etkilenmediği gibi, kristal yapısını çok yüksek sıcaklıklara (573°C) kadar koruyabilir. Kuartz kristal sahip olduğu yapısal, termal ve piezoelektrik özelliklerinden dolayı morötesi ampul, ark üretici, ateşleme ünitesi, mikrofon, hoparlör, basınçölçer, terazi, ultra ses alıcı ve verici, ultrasonik temizleyici, ultrasonik motor, yüksek sıcaklık termometreleri, sonar, mikrodalga filtreler, osilatör devreleri ve çeşitli sensörlerde kullanılmaktadır [86, 87].

Kuartz kristal x-y-z eksenlerine göre farklı açılarda kesilirse farklı karakteristik özelliklere sahip yeni yapılar elde edilmiş olur. Şekil 2.3a'da görüldüğü üzere AT-kesim, kuartz kristal üretiminde kullanılan en yaygın kesim şeklidir ve kristal kütlenin optik (z) eksenine $35^{\circ}10'$ açıyla eğik plakalar halinde kesilmesiyle elde edilir. AT-kesim kuartz kristalin kesim açısındaki çok küçük farklılıkların kristalin sıcaklık-frekans ilişkisini nasıl etkilediği Şekil 2.3b'deki grafikten görülmektedir. AT-kesim kuartz kristallerin özellikleri diğerlerine göre ortam sıcaklığına çok az bağımlıdır ve geniş sıcaklık aralığında çalışan osilatörler için tercih edilirler ve harici kuvvetlere ve mekanik zorlamalara karşı da hassastırlar.



Şekil 2.3: AT-kesim kuartz kristal. a) Elde edilişi [88], b) Kesim açısının frekans-sıcaklık ilişkisine etkisi [89].

Bu kristalin temel rezonans frekansını belirleyen ana faktör kalınlık olup, frekans (2.1) eşitliğindeki bağıntı ile verilir.

$$f_0 = \sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}} / 2t_q \quad (2.1)$$

Eşitlikteki, f_0 kristalin temel rezonans frekansını (Hz), μ_q AT-kesim kuartz kristalin kesme indisini ($2.947 \times 10^{11} \text{ g/cm.s}^2$), ρ_q kuartz kristalin yoğunluğunu (2.648 g/cm^3) ve t_q kristal kalınlığını (cm) temsil etmektedir.

Kristal yüzeyine yapılan dağlama (etching), parlatma (polishing) ve ince film kaplama (film coating) gibi işlemler rezonans frekansında küçük değişikliklere neden olabilir. Bu işlemler kristal üretim aşamasında frekans değerinin hassas olarak istenilen değere set edilmesi için kullanılabilir. AT-kesim kuartz kristaller 40 MHz'e kadar temel rezonans frekansında, 300 MHz'e kadar temel frekans harmoniklerinde çok kararlı osilasyonlar yapabilmelerine ilaveten küçük boyutlarda disk veya şerit şeklinde üretilbildiklerinden dolayı elektronik devrelerde kullanılmaları açısından idealdir. AT-kesim kuartz haricinde farklı karakteristik özelliklere sahip bazı kristal kesim tipleri ve özellikleri de mevcut olup bunlar Tablo 2.2'de verilmiştir [90].

Tablo 2.2: Kristal kesim tipleri ve özellikleri.

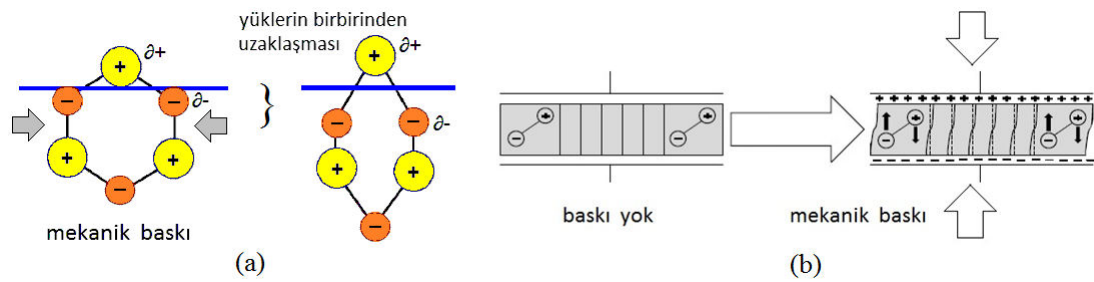
Kesim Tipi	Frekans Aralığı	Osilasyon Modu	Kesim Açıları	Özellikler
AT	0.5 – 300 MHz	Kalınlık kayması	35°10' 0°	- En çok kullanılan kesim tipi (%95) - Sıcaklık hassasiyeti düşük - Mekanik baskılara karşı duyarlı - Frekans sabiti = 1,661 MHz/mm
SC	0.5 – 200 MHz	Kalınlık kayması	35°15' 21°54'	- Yüksek Q faktörü - Frekans sabiti = 1,797 MHz/mm - Düşük sıcaklığa duyarlı - Elektrik alanlarına duyarlı - Vakum muhafaza içinde olmalı
BT	0.5 – 200 MHz	Kalınlık kayması	-49°8' 0°	- Frekans sabiti = 2,536 MHz/mm - Sıcaklık karakteristiği zayıf - 50 MHz'den büyük frekanslara uygun
CT	300 – 900 kHz	Yüzey kayması	38° 0°	- Frekans-sıcaklık eğrisi aşağı doğru parabol
GT	0.1– 3 MHz	Uzama	51°7'	- Sıcaklık katsayısı -25...+75°C aralığında sifıra yakındır
H	8 – 130 kHz	Eğilme		- Geniş bant filtrelerinde kullanılır - Sıcaklık katsayısı doğrusal
LC		Kalınlık kayması	11,17° 9,39°	- Doğrusal sıcaklık-frekans cevabı - Sıcaklık sensörlerinde tercih edilir - Sıcaklık katsayısı 35,4 ppm/°C.
XY	3 –85 kHz	Eğilme		- Düşük frekans kararlılığı - Düşük empedans - 32768 Hz saat osilatörlerinde kullanılır

2.1.3 Piezoelektrik Etki

1880 yılında Jacques ve Pierre Curie bazı kristallerin üzerine mekanik basınç uygulandığında basınçla orantılı olarak üzerlerinde bir potansiyel fark meydana geldiğini keşfetmişlerdir. Curie kardeşler deneylerinde turmalin, kuartz, topaz (florlu alüminyum silikat), sakaroz (şeker) ve Rochelle tuzu (potasyum sodyum tartarat tetrahidrat) kristallerini kullanarak bu etkiyi gözlemlemişlerdir. Bu etki “piezoelektrik etki” olarak adlandırılmakta olup, “basmak, basınç uygulamak” anlamına gelen “piezein” kelimesinden türetilmiştir [91].

1881 yılında Gabriel Lippmann piezoelektrik olayın tersinir olduğunu öne sürmüştü ve bu tersinir olay aynı yıl Curie kardeşler tarafından deneysel olarak ispatlanmıştır. “Ters piezoelektrik etki” denen bu olayda, üzerine enerji uygulanan kristal mekanik gerilme veya büzölmeler şeklinde salınım yapar. Piezoelektrik özelliği en çok olan kristal kuartz olup, piezoelektrik özellik gösteren kristal yapıların keşfi için birçok çalışma yapılmıştır. 1917 yılında Paul Langevin kuartz kristallerin suyun altında iletişim için kullanılabileceğini keşfetmiştir. 1919 yılında kristaller mikروفon ve hoparlör olarak kullanılmaya başlanmıştır. 1921’de Cady kuartz kristal osilatörü tasarlamış olmakla birlikte, 1923 yılında Pierce kuartz osilatörünün tasarım patentini aldı [92].

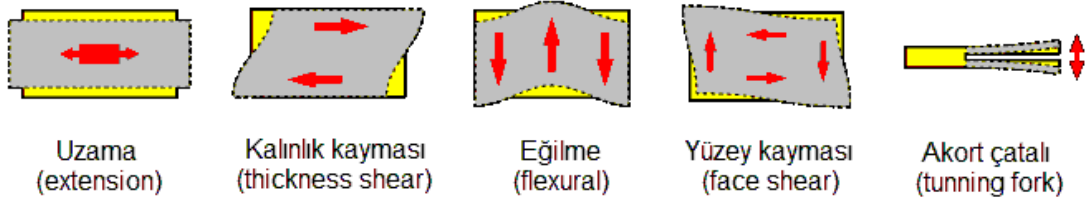
Bilindiđi gibi katı maddeler negatif ve pozitif yüklü iyonlardan oluşur ve katı madde içindeki bu yüklü parçacıklar normal şartlarda dengededir. Ancak mekanik bir yolla malzeme üzerine bir kuvvet uygulandığında, Şekil 2.4’te gösterildiği gibi yük merkezlerinin kaymasına neden olabilir. Bir kristalde piezoelektrik özelliğin gözlenmesi, bu yük merkezlerinin kaymasına bağlıdır. Yapısı asimetrik olan kristaller piezoelektrik etki için en uygun malzeme grubunu oluşturmaktadır. Elektriksel olarak nötr ve yapısal olarak asimetrik olan bir kristale uygulanan basınç, artı yükler ile eksi yüklerin birbirlerinden hafifçe ayrılmasına ve kristalin karşılıklı yüzeylerinde zıt yüklerin ortaya çıkmasına neden olur. Yüklerin bu şekilde ayrılması kristal yüzeyleri arasında bir elektrik alanı yaratır ve kristalin karşılıklı yüzeyleri arasında ölçülebilir bir potansiyel fark oluşturur.



Şekil 2.4: Piezoelektrik etki. a) Birbirinden uzaklaşan yükler, b) Kristal yüzeyinde oluşan yük dengesizliği.

Ters piezoelektrik etkide, kristalin karşılıklı yüzeyleri arasına bir anlık elektrik gerilimi uygulandığında kristalde kalıcı olmayan şekil değişikliği meydana

gelir. Kristalde meydana gelen bu değişimler kristal yapısının dışarıdan uygulanan enerjiye bir tepkisi olup, kristal tekrar kararlı hale gelinceye kadar fiziksel olarak salınım yapmaya devam eder. Kristalde meydana gelen bu fiziksel salınımlar Şekil 2.5’de osilasyon modları olarak gösterilmiş olup, bu modlar kristalin kullanım amacını belirler. KKM tekniğinde kullanılacak kristallerin sıcaklık bağımlılığının oldukça düşük olması ve yüksek frekanslarda kararlı osilasyon yapabilecek özelliklerde olması gerekmektedir. Kuartz kristallerin kesim biçimleri rezonans frekansını, osilasyon modunu, sıcaklık hassasiyeti gibi karakteristik özelliklerini belirler. Bu nedenle KKM tekniği için kullanılan en uygun kristal AT-kesim kuartz kristallerdir. AT-kesim kuartz kristal kalınlık kayması modunda (TSM) salınım yapan çok ince bir yapıya sahiptir. Kristal ne kadar ince üretilirse rezonans frekansı da o kadar yüksek olmakla birlikte aşırı incelik kristalin kırılgenliğini artırmaktadır. Daha yüksek frekanslar elde etmek için seçilen kristalin temel rezonans frekansının harmonikleri kullanılır [92, 93].



Şekil 2.5: Kuartz kristallerin osilasyon modları [92].

Piezoelektrik malzemeler, son zamanlarda daha çok yapay olarak laboratuvar ortamlarında elde edilmekte olup, piezoelektrik etki gösteren bazı ferroelektrik malzemelerden üretilebilmektedir. Suni olarak oldukça saf bir yapıda büyütülen kristal yapılar sayesinde günümüzde yüksek frekanslarda (MHz-GHz-THz) kullanılan ve temelinde piezoelektrik etkinin yattığı KKM, SAW, BAW ve FBAR akustik rezonatörlerinin geliştirilmesi mümkün olmuştur [29, 94, 95].

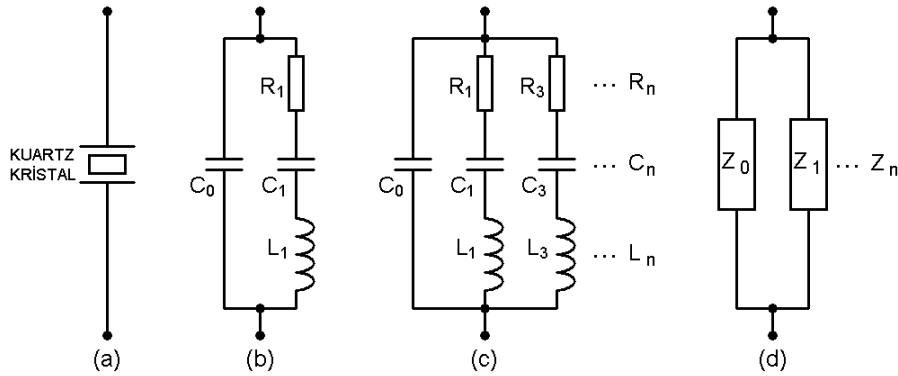
2.1.4 Kristallerin Elektriksel Özellikleri

Kuartz kristaller, osilatör devreleri için uygun karakteristik özelliklere sahip devre elemanlarıdır. Bu kristallerin temel osilasyon frekansının çok kararlı

olmasından dolayı kuartz kristallerin kullanılmış olduğu osilatörlerde hassas frekans ayarı yapmak oldukça zordur [96].

AT-kesim kristaller için pratik temel frekans aralığı 500 KHz ila 30 MHz arasındadır. (2.1) eşitliğinden de görüleceği üzere, temel frekans değeri yüksek olan kristaller kullanılması durumunda kristalin kalınlığının prensip gereği ince olması gerekmektedir. Bu da yüksek temel frekanslarda kristalin kırılma katsayısını artırır. Şekil 2.6'da kuartz kristalin elektriksel sembolü ve eşdeğer devreleri verilmiştir.

Şekil 2.6b'de gösterilen temel frekans eşdeğer devresi, kristalin elektriksel ve mekanik davranışını temsil etmektedir. Kristal, sonuçta mekanik olarak titreşen bir kuartz parçasıdır. R_1 , L_1 , C_1 bileşenlerine hareketli kol denir ve kristal elemanın mekanik davranışını temsil etmektedir. C_0 , kristal elektrotu ve temas noktalarından kaynaklanan paralel kapasiteyi temsil etmekte ve kristal elemanın elektriksel davranışını göstermektedir. Kristaller, temel frekansının tek numaralı harmoniklerinde daha yüksek frekanslarda kullanılabilir. Harmonik frekanslarının da dikkate alındığı bir kristal, daha karmaşık bir modelle gösterilebilir (Şekil 2.6c) olmasına rağmen basit olmasından dolayı çoğu kez temel frekans eşdeğer devresi kullanılır (Şekil 2.6b). Şekil 2.6d'de ise kristalin elektriksel ve hareketli kolun eşdeğer empedansını gösterilmektedir [97].



Şekil 2.6: Kuartz kristal. a) Sembolü, b) Temel frekans eşdeğer devresi, c) Harmonik frekans eşdeğer devresi, d) Eşdeğer empedansı (n: harmonik numarası).

Hareketli kolun kapasitansını gösteren C_1 değeri kristalin kuartz esnekliğini (sertlik derecesini), kristal yüzeyindeki elektrotların alanını, kristal kalınlığını ve şeklini temsil etmektedir. C_1 'in değeri çok küçüktür ve femto Faradlarla (10^{-15} F)

verilmektedir. Birimi Henry olan L_1 , hareketli kolun endüktansını gösterir ve hareket halindeki kuartzın titreşen mekanik kütesini veya eylemsizliğini temsil etmektedir. R_1 , hareketli kolun direncini gösterir ve ohm cinsinden verilmektedir. Kristal içindeki kayıpları (sürtünme) temsil eden R_1 , kristal frekansına bağlı olarak birkaç ohm'dan birkaç yüz kilo ohm'a kadar değerler alabilmektedir. C_0 , Farad cinsinden ölçülen paralel kapasitansı temsil etmekte olup, kristal plaka üzerindeki elektrotlara bağlı kapasitansın yanı sıra kristal tutucu ve kristal kılıfı nedeniyle meydana gelen kaçak kapasitelerin toplamıdır. C_0 değeri ortalama 3 ile birkaç 10 pF arasında değişmektedir.

2.1.4.1 Kristal Rezonans Frekansı

Bir kristal, sıfır faz kayması ile karakterize edilen iki rezonans frekansına sahiptir. Şekil 2.7'de görüleceği üzere, bunlar “seri rezonans” ve “ters rezonans” olarak isimlendirilir. Bu iki rezonans frekansı arasındaki frekans bölgesi de “paralel rezonans” olarak ifade edilir. Seri rezonans(f_s) ve ters rezonans (f_t) frekanslarının hesabı aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir [97]:

$$f_s = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1 \cdot C_1}} \quad (2.2)$$

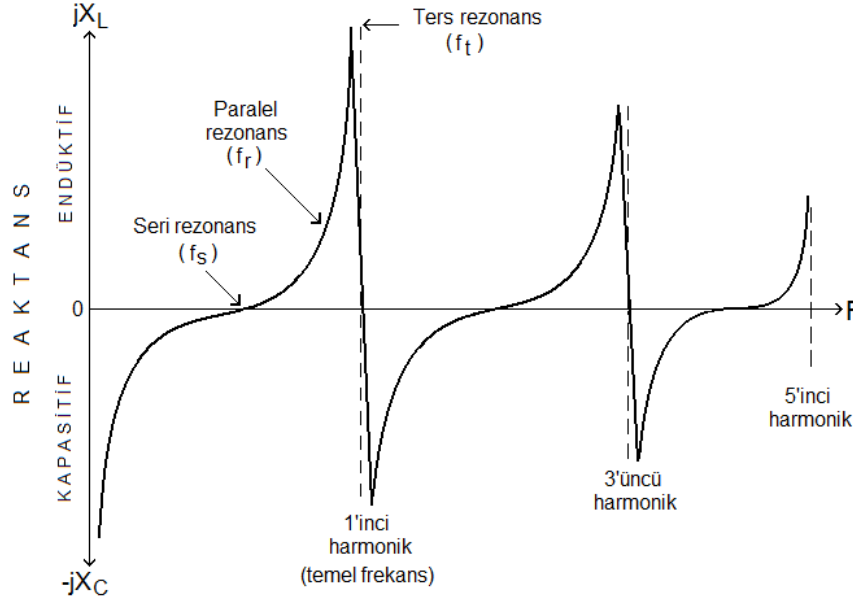
$$f_t = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1 \cdot \frac{C_0 \cdot C_1}{C_0 + C_1}}} \quad (2.3)$$

Şekil 2.7'de frekans-reaktans ilişkisi gösterilen kristalin endüktif ve kapasitif reaktansı, seri rezonans anında birbirine eşit olur ($XC_1=XL_1$). Vektörel olarak zıt yönlü olması nedeniyle hareketli koldaki reaktanslar birbirini sıfırlar ve bu kolun toplam empedansı R_1 'e eşit olur. C_0 'ın reaktansı (XC_0), R_1 direncine paralel ve rezonans anında $XC_0 \gg R_1$ olduğu için, kristalin toplam empedansı R_1 'e çok yakın bir değer alır. Kristal empedansı ile ilgili hesaplamalar aşağıdaki eşitlikler yardımıyla gerçekleştirilir [97].

$$Z_0 = \frac{1}{2\pi f C_0} \quad (2.4)$$

$$Z_1 = R_1 + j \left(2\pi f L_1 - \frac{1}{2\pi f C_1} \right) \quad (2.5)$$

$$Z_T = \frac{Z_0 \cdot Z_1}{Z_0 + Z_1} \quad (2.6)$$



Şekil 2.7: Kuartz kristalin frekans-reaktans ilişkisi.

2.1.4.2 Kristal Kalite Faktörü

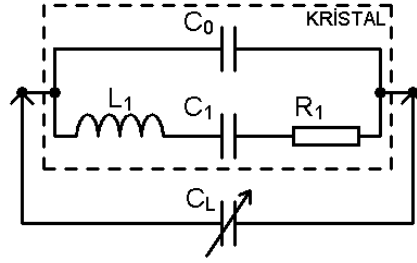
Mekanik olarak rezonansa giren bir kristal, bobin ve kondansatörden oluşturulan tank devrelerindeki prensibe benzer şekilde enerji depolar. Kristalde depolanan ve harcanan enerji arasındaki bağıntı kalite faktörü “Q” ile ifade edilir. Buna göre Q, depolanan enerjiyi temsil eden reaktans ile enerji kaybını temsil eden direncin oranıdır ve matematiksel olarak aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$Q = \frac{X_{L_1}}{R_1} = \frac{1}{X_{C_1} \cdot R_1} \quad (2.7)$$

Kuartz kristallerde Q değeri tipik olarak 20.000 ile 200.000 arasındadır. Q faktörü ne kadar yüksek olursa kristal frekans kararlılığı o kadar iyi olmaktadır.

2.1.4.3 Kristal Yükleme ve Eşdeğer Seri Direnç

Seri rezonans ve paralel rezonansta çalışan kristaller arasında yapısal bir fark yoktur. Aralarındaki tek fark, paralel rezonans kristalinin istenen çalışma frekansı, seri rezonans frekansının biraz üzerine ayarlanmış olmasıdır (bkz. Şekil 2.7). Paralel rezonans istenen çalışma frekansını elde etmek için, Şekil 2.8’de gösterildiği gibi kristal terminalleri arasına “yük kapasitansı” (C_L) olarak adlandırılan küçük bir kapasitör yerleştirilir. Seri rezonansta çalışan bir kristal çeşitli nedenlerden dolayı terminalleri arasında kapasite yüklemesi olursa kristalin frekansı paralel rezonans bölgesine kayar [98].



Şekil 2.8: Harici yük kapasitesinin gösterimi.

Paralel rezonans kristal bir yük kapasitesine sahiptir. Bu, kristal tarafından devreye bakıldığında görülen kapasitif yüküdür ve böylece kristal yeniden belirlenen frekansta çalışır. Devrede kristalin gördüğü yük kapasitesini değiştirerek, seri veya paralel rezonans kristalleri belirlenen çalışma frekansına kaydırılır. Frekans kaydırma sınırlarını veren denklem aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$\Delta f = f_s \frac{C_1}{2(C_0 + C_L)} \quad (2.8)$$

Burada Δf , seri rezonans frekansı değerinden kaydırılan yük frekansıdır. Δf 'nin sınırları kristalin Q değerine ve devrenin kaçak kapasitesine bağlıdır. Frekans kaydırma yöntemi sayesinde devreler tam istenen çalışma frekanslarına ayarlanabilir. Kapasitans değeri elektriksel yolla ayarlanabilen bir varikap diyot kullanılmak suretiyle frekans değerinin değiştirildiği duruma gerilim kontrollü osilatörler (GKO) örnek olarak verilebilir.

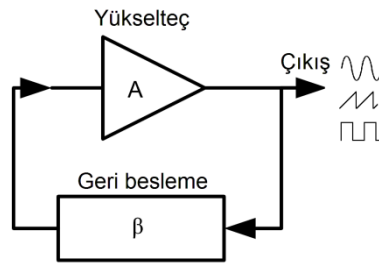
Kristalin herhangi bir yük kapasitansındaki direncine etkin direnç (R_e) denir ve aşağıdaki eşitlik kullanılarak bulunur:

$$R_e = R_1 \left(\frac{C_L + C_0}{C_L} \right)^2 \quad (2.9)$$

2.1.4.4 Osilatör ve Osilasyon Kavramı

Yükselteç ve geribesleme birimlerinden oluşan, belirli bir dalga şeklinde periyodik olarak değişken sinyal üreten elektronik devrelere osilatör denir. Şekil 2.9’da temel bir osilatör blok şeması gösterilmiştir. Çıkış geriliminin yönü ve şiddetinin periyodik olarak değişmesi “osilasyon” olarak adlandırılır. Osilasyon için ilk olarak, çıkış işaretinin belirli bir kısmı girişe geribesleme yoluyla aktarılır. Eğer geribesleme işareti giriş işaretinden daha büyük ve eş fazlı ise osilasyon başlar. Yükseltecin girişine, çıkış işaretinin bir parçasının aynı fazda uygulanması işlemine “pozitif geribesleme” denir. Osilasyon şartları literatürde aşağıda verildiği gibi Barkhausen kıstasları olarak geçer [97, 98].

1. Geribesleme çevrimi üzerindeki toplam faz kayması 0° veya 360° ’nin katları şeklinde olmalıdır (pozitif geribesleme).
2. Kapalı çevrim kazancı en az 1’e eşit olmalıdır ($|A.\beta| \geq 1$). Burada A yükselteç kazancını, β ise geribesleme katsayısını ifade etmektedir.



Şekil 2.9: Temel osilatör blok şeması.

Osilasyon devresine ilk enerji verildiğinde devrede meydana gelen ani gerilim değişimleri nedeniyle, harmonikler açısından zengin ancak anlık bir geçiş dönemi yaşanır. Geribesleme devresi, osilatörün frekansını belirleyen devre elemanlarından

oluşmaktadır. Yükselteç çıkışında meydana gelen harmonikler içerisinde sadece geribesleme devresinin belirlediği faz ve frekanstaki sinyaller yükselteç girişine aktarılır. İlk anda, kapalı çevrim kazancı 1'den büyük olmalıdır. Böylece, girişe uygulanan işaret yükselteç tarafından istenilen büyüklüğe zaman içerisinde ulaşmış olur. Kararlı osilasyon anında kapalı çevrim kazancı $A.\beta=1$ 'dir. Aksi takdirde yükselteç doyuma ulaşır ve çıkış işaretinin dalga şekli yükseltecin kesim ve doyum bölgesinde çalışacağı kare dalga şeklinde olur. Genellikle, KKM sensörlerinde kullanılan kristalin osilasyon dalga şekline bakılmaksızın frekans değişimlerini ölçmek çoğu zaman yeterlidir.

2.2 Kuartz Kristal Mikrobalans

Kuartz kristal mikrobalans (KKM), yöntem olarak piezoelektrik etkiye dayanan, düşük maliyetli, çok hassas bir kütle ölçme tekniği olup, ilk defa 1959 yılında Sauerbrey'in kristalin rezonans frekansı ile kristal yüzeyindeki kütle arasında bir ilişki olduğunu keşfetmesiyle ortaya konulmuştur [6]. Kuartz kristal yüzeyine bağlanmış olan maddenin katı fazlı ve kütlelerin yüzeye eşit şekilde dağılması koşulunun sağlanması durumunda, frekans değişiminin kütle ile ilişkisini, Sauerbrey aşağıdaki eşitlikle verilebileceğini göstermiştir.

$$\Delta f = \frac{-2 \cdot f_0^2}{A \cdot \sqrt{\rho_q \cdot \mu_q}} \cdot n \cdot \Delta m \quad (2.10)$$

$$\Delta f = -C \cdot n \cdot \Delta m \quad (2.11)$$

Burada; Δf frekans değişimini (Hz), f_0 kristalin temel rezonans frekansını (Hz), A piezoelektrik aktif alanını (elektrotlar arasındaki alan, cm^2), ρ_q kuartz kristalin yoğunluğunu (2.648 g/cm^3), μ_q AT-kesim kuartz kristalin kesme indisini ($2.947 \times 10^{11} \text{ g/cm.s}^2$), n harmonik numarasını ve Δm kütle değişimini (g) vermektedir. (2.11) eşitliğinde verilen C değeri KKM duyarlılığı veya kalibrasyon sabiti olarak isimlendirilir. (2.10) eşitliğinde de görüldüğü üzere kristal temel frekansı, kristal yüzey alanı, kristal yoğunluğunu ve kristal indisi sabit olup, frekans değişimine neden olabilecek tek değişken kristal yüzeyine tutunan kütle miktarına bağlıdır. Böylece, frekans değişimleri ölçülmek suretiyle, kütle değişimleri birim yüzeye

düşen nanogram (ng/cm^2) miktarlarında ve doğru olarak hesaplanabilir. Sauerbrey eşitliğinin kullanılmasıyla, kristal kütesinin sadece %2'sine kadar olan kütle ölçümlerinde doğrusal sonuçlar elde edilebilmektedir [3, 88, 99]. Kütle miktarının kristal kütesini %2'yi aşması durumunda, frekans ve kütle değişimi arasındaki bağıntı lineer olmaktan uzaklaşmakta olup, bu durumda aşağıda verilen Z-eşleme metodu kullanılır.

$$Z = \sqrt{\left(\frac{\rho_q \cdot \mu_q}{\rho_f \cdot \mu_f}\right)} \quad (2.12)$$

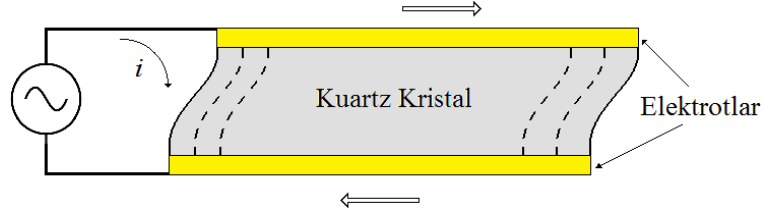
$$\frac{\Delta m}{A} = \frac{N_q \cdot \rho_q}{\pi \cdot Z \cdot f_L} \tan^{-1} \left[Z \cdot \tan \left(\pi \frac{f_0 - f_L}{f_0} \right) \right] \quad (2.13)$$

Burada, Z film tabakasının Z-faktörünü, f_L yüklü kristalin frekansını, f_0 kristalin temel rezonans frekansını, N_q AT-kesim kristalin frekans sabitini ($1.668 \times 10^{13} \text{Hz} \cdot \text{\AA}$), Δm kütle değişimini, A piezoelektrik aktif alanını, ρ_q kuartz kristalin yoğunluğunu, ρ_f film yoğunluğunu (g/cm^3), μ_q AT-kesim kuartz kristalin kesme indisini ve μ_f filmin kesme indisini ($\text{g}/\text{cm} \cdot \text{s}^2$) ifade etmektedir.

Sauerbrey eşitliği metal kaplamalar, metal oksitler ve ince filmler gibi osilasyon boyunca enerji açığa çıkarmayan, elastik olan maddeler için geçerlidir. Dolayısıyla, osilasyon esnasında kristal yüzeyine bağlanmış hücre, polimer ve biyomolekül gibi elastik olmayan kütleler için Sauerbrey eşitliği (2.10) uygulanamamaktadır. KKM tekniği ile yapılan ilk kimyasal çalışmalarda maddelerin sadece gaz fazında kristal yüzeyine bağlanan kütle miktarlarının ölçüldüğü rapor edilmiştir. Bu çalışmalar nem ve uçucu organik bileşikleri algılayan, çevre kirliliğinin ölçülmesinde kullanılan sensörlerin geliştirilmesine katkı sağlamıştır [4, 56].

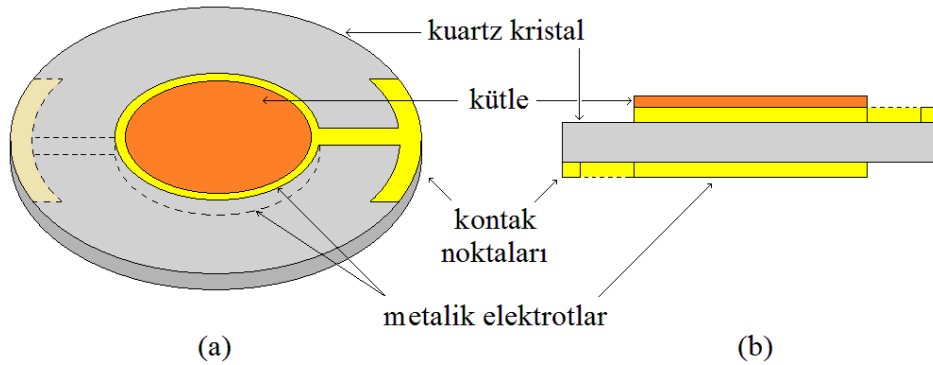
Kristaller, üzerine mekanik basınç uygulandığında her iki yüzeyi arasında bir potansiyel fark oluştururlar. Bunun tam tersi; kristal üzerine elektriksel bir potansiyel fark uygulandığında Şekil 2.10'da gösterildiği gibi mekanik bir salınım (titreşim) yapmaya başlarlar. Bu gerilimin yönü ve şiddeti uygun geribesleme yöntemleriyle zamana bağlı olarak değiştirilecek olursa, kristal düzenli salınım yapan bir osilatör haline gelir. Özellikle sıcaklık bağımlılığı oldukça düşük olan AT-kesim kuartz

kristallerin 30 MHz'lere varan temel frekanslarda veya 300 MHz'lere varan harmonik frekanslarda çok kararlı osilasyonlar yaptıkları bilinmektedir. Kuartz kristallerin temel frekansını etkileyen temel unsurlar, kristalin kalınlığı, kristal yüzeyine bağlanmış maddenin yapısı ve kütlesidir. Kuartz kristalin temel frekansının, yüzeyine kaplanmış maddenin kütlesi ile ters orantılı ve doğrusal olarak değiştiği bilinmektedir [25, 26].



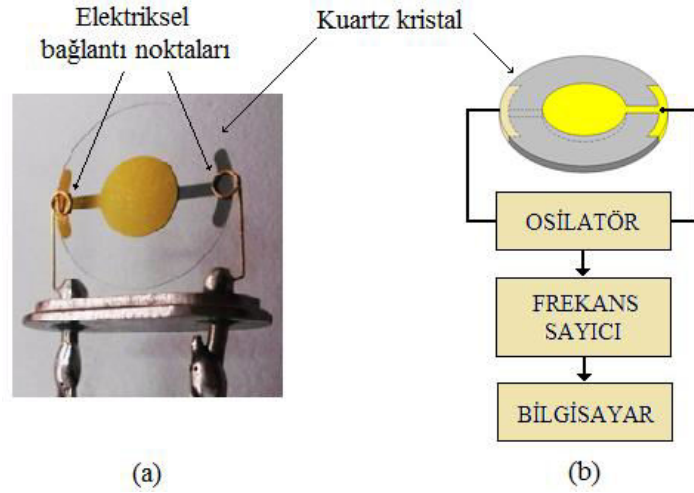
Şekil 2.10: Kuartz kristalin titreşimiyle meydana gelen mekanik salınım (TSM) olayının şematik görüntüsü.

Şekil 2.11'de gösterildiği gibi KKM kristal, her iki yüzünde belirli kalınlıklarda metalik elektrotlara sahip çok ince bir kuartz kristalden oluşmaktadır. Değişik çap (12,5-25 mm) ve frekanslarda (2-27 MHz) üretilen KKM kristallerinin yüzeyi, elektriksel ölçüm için altın, gümüş, alüminyum, krom, nikel, titanyum, platin ve demir metallere biri veya bu metallere bazılarının alaşımı ile kaplanır. Doğal oksidi olmadığından dolayı en üst kontak katmanı olarak genellikle altın tercih edilmektedir [56, 100-103].



Şekil 2.11: KKM kristal. a) Üstten görünüş, b) Kesit görünüş.

KKM kristalin yüzeyine ince bir film (örn. organik polimer) kaplandığında, filmin moleküler özelliklerine göre etkileşime girebilecek olan bir maddenin etkileşimi durumunda toplam kütle değişeceğinden dolayı, kristalin temel frekansının değişmesine (genellikle Sauerbrey eşitliğine göre azalmasına) sebep olur. Böylece KKM kristali “KKM sensörü” olarak isimlendirilir. Şekil 2.12’de bir KKM sensörünü içeren bir sistemi oluşturan unsurlar verilmiştir.



Şekil 2.12: KKM sistemini oluşturan unsurlar. a) KKM kristalinin elektrot bağlantısı, b) KKM sisteminin blok şeması.

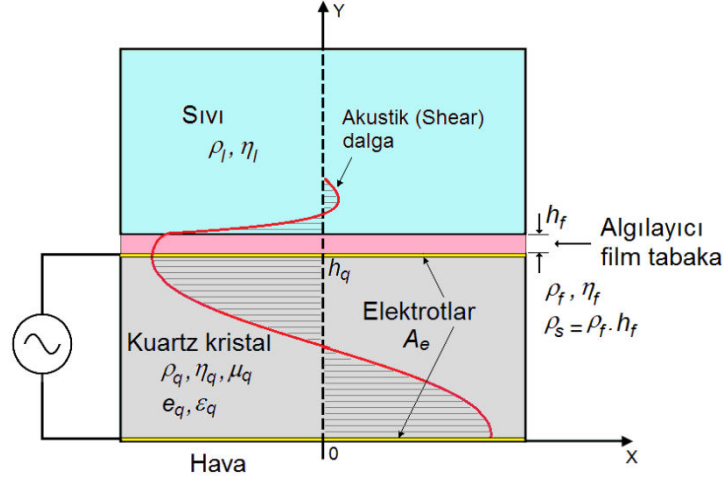
Kristal osilasyonu ile eşzamanlı osilasyon sağlayamayan yumuşak veya viskoz maddeler için ilk KKM çalışmaları 1985 yılında Kanazawa ve Gordon tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada KKM sensörleri kullanılarak sıvı ortamında frekans ölçümleri gerçekleştirmişler ve elde ettikleri verilerin değerlendirilmesi sonucunda, rezonans frekansı değişiminin sıvı yoğunluğuna ve viskozitesine bağlı olduğunu gösteren aşağıdaki bağıntıyı ortaya koymuşlardır [10].

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \sqrt{\left(\frac{\rho_l \cdot \eta_l}{\pi \cdot \rho_q \cdot \mu_q} \right)} \quad (2.14)$$

Eşitlikde; Δf frekans değişimini, f_0 kristalin temel rezonans frekansını, ρ_l sıvı yoğunluğunu (g/cm^3), η_l sıvı viskozitesini (g/cm.s), ρ_q kuartz kristalin yoğunluğunu ve μ_q AT-kesim kuartz kristalin kesme indisini ifade etmektedir.

2.2.1 Kuartz Kristal Mikrobalans Sensörünün Eşdeğer Modelleri

KKM sensörünün kompozit bir malzeme olarak düşünüldüğü bir kesit modeli Şekil 2.13’de verilmiştir. Bu sensörde algılayıcı film tabakada meydana gelen madde birikimi, tabakanın mekaniksel özelliklerinin değişmesine neden olur. Algılayıcı tabakayla temas halinde olan maddelerin gaz fazında olması durumunda, kuartz kristalinin kalite (Q) faktörü pek değişmemektedir. Bunun sonucunda rezonans frekansı kararlılığını korumakta olup, yüksek doğrulukla ölçülebilmektedir. Sensörün sıvı tabakayla etkileşmesi durumunda, viskoz sönümlemeden kaynaklanan enerji kaybı ve dolayısıyla Q faktöründe bir değişme meydana gelir. Q faktörünün değişimine neden olan etkileri ortaya çıkarmak için sensörün analiz edilmesi gerekir [29].



Şekil 2.13: KKM sensörünün kesit modeli [61].

KKM sensörlerini daha iyi analiz etmek ve karakteristik davranışlarını oluşturan parametreleri çözümlmek için çeşitli modeller öne sürülmüştür. Bunlar sırasıyla iletim hattı modeli (İHM), birleştirilmiş eleman modeli (BEM) ve Butterworth Van Dyke (BVD) modelidir.

İletim hattı modeli, KKM sensörünün kapsamlı bir şekilde karakterize edildiği bir modeldir. Bu modele göre sensör temel olarak, kuartz kristal, film tabaka ve film tabakanın etkileşim içinde olduğu ortamdan (sıvı, hava, vakum) oluşan üç katmanlı kompozit bir yapıya benzetilir (Şekil 2.13). Bu üç katmanın geometrik ve

fiziksel parametrelerini içeren admitans (Y) fonksiyonu (2.15) eşitliğinde verilmiştir. Admitans, kondüktans (G) ve suseptans (B) olmak üzere iki kısımdan oluşur [29, 31].

$$Y = \frac{1}{Z} = G + jB \quad (2.15)$$

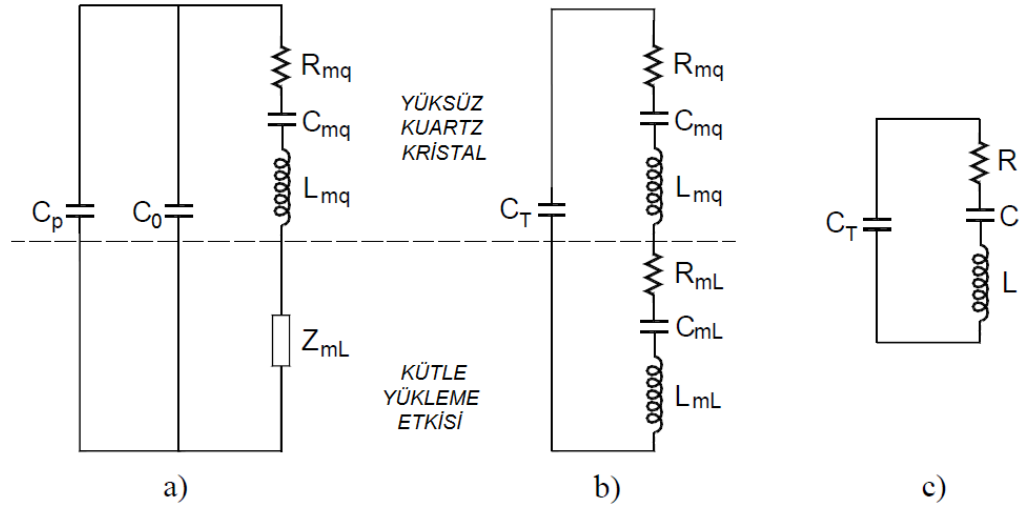
$$Y = \frac{1}{Z_m} + j \cdot \omega \cdot C_T \quad (2.16)$$

$$C_T = C_0 + C_P \quad (2.17)$$

Yukarıdaki eşitliklerde; C_0 kuartz kristalin iki ucu arasındaki paralel statik kapasiteyi, C_P kristalin temas içinde olduğu katmanlardan kaynaklanan harici paralel kapasiteyi, C_T toplam kapasiteyi gösterir. Z_m ise kristalin mekanik hareketinden dolayı ortaya çıkan empedansdır [104, 105].

İletim hattı modelinde bazı basitleştirmelerin yapılabilmesine rağmen denklemlerin karmaşıklığı pratik kullanımını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, denklemler iletim hattı modelinden birleştirilmiş eleman modeline geçirilerek daha uygun ve basit bir forma dönüştürülebilir. Şekil 2.14a'da birleştirilmiş eleman modelini temsil eden eşdeğer devre görülmektedir. Hareketli empedans Z_m , birbirine seri bağlı L_{mq} , C_{mq} , R_{mq} , Z_{mL} elemanlarından oluşur. Kristalin yüklenmesi neticesinde meydana gelen elektriksel empedans Z_{mL} , rezonansa yakın ve "küçük yüzey koşulları" altında akustik yük empedansı Z_L ile orantılı olur ve (2.18) eşitliğinde verilen bağıntı ile hesaplanır. Z_{mL} , belirli koşullar altında L_{mL} , C_{mL} , R_{mL} elemanlarına ayrıştırılarak Şekil 2.14b'de görüldüğü gibi genişletilmiş BVD modeli elde edilir [29, 32]. Eşitlikte verilen K^2 , kayıplı kuartz kristalin karmaşık elektromekanik kuplaj faktörüdür.

$$Z_{mL} = \frac{\pi}{\omega \cdot C_0 \cdot 4K^2} \frac{Z_L}{Z_q} \quad (2.18)$$



Şekil 2.14: KKM eşdeğer devre modelleri. a) BEM modeli, b) Genişletilmiş BVD modeli, c) BVD modeli.

Şekil 2.14c’de verilen basitleştirilmiş Butterworth Van Dyke Modeli (BVD) eşdeğer devresi ile arayüzlerin karakterize edilmesi ve hesaplamaları kolaylaşmaktadır. Bu modelde kullanılan Z_L ’nin reel ve sanal kısımları R_L ve X_L aşağıdaki eşitliklerle hesaplanabilir [29]:

$$R_L = \frac{\pi \cdot Z_q}{2 \cdot \omega_0 \cdot L_q} \Delta R_m \quad (2.19)$$

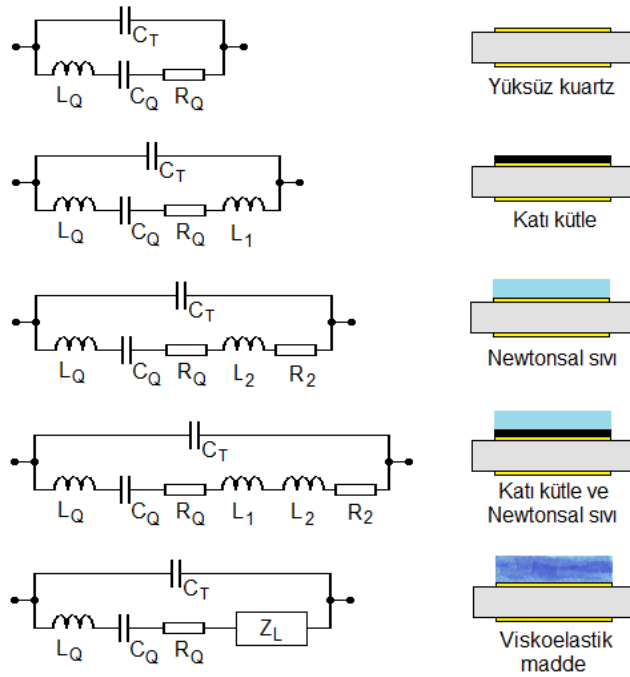
$$X_L = \frac{\pi \cdot Z_q}{2 \cdot \omega_0 \cdot L_q} \Delta X_m \quad (2.20)$$

ΔR_m ve ΔX_m yüklenmemiş haldeki kristale ait hareketli empedansın reel ve sanal kısımlarıdır. BVD devresindeki hareketli kapasitansın değişmediği varsayılırsa, sensöre etki eden yük katkısı hareketli endüktansın artışıyla ilişkilendirilir. Bu koşullar altında, hareketli empedansın sanal kısmındaki değişim $\Delta X_m = \omega \cdot L_{mL}$ olur ve aşağıdaki eşitlikteki frekans kaymasıyla ilişkilendirilebilir [32].

$$\Delta X_m = -2 \cdot \omega_0 \cdot L_q \frac{\Delta f_s}{f_0} \quad (2.21)$$

Burada f_0 kristalin temel frekansı, f_s ise seri rezonans frekansıdır. Δf_s ve ΔR_m değerleri sensör tepkisini karakterize eden BVD modelinin uygunluğuna dayanır.

Şekil 2.15’de kuartz kristalin yüksüz durumdan çeşitli yüklü hallerine kadar çeşitli BVD eşdeğer devreleri gösterilmektedir. Her bir yük durumunun eşdeğer devrede meydana getirdiği değişiklik, farklı parametrelerin sisteme eklenmesinden kaynaklanır. Bu parametreler şekilde de görüldüğü gibi kristal yüzeyine büyütülen katı madde (ince film tabakası vb.), akışkanlığı düşük Newtonsal sıvı ve akışkanlığı yüksek viskoelastik sıvı olabilir. Her bir parametre BVD eşdeğer modelinde yeni bir empedans katkısı sağlar.



Şekil 2.15: Kristalin farklı yük durumlarını gösteren BVD eşdeğer devreleri [26].

2.2.2 Kuartz Kristal Mikrobalans Karakterizasyon Yöntemleri

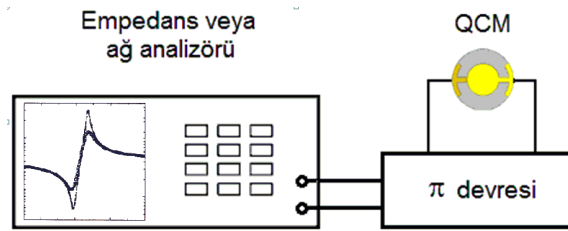
KKM sensörlerden elde edilen iki önemli parametre vardır. Bunlardan frekans değişimi (Δf), daha önce de bahsedildiği gibi kristal yüzeyine biriken kütle hakkında bilgi verir. Diğer parametre olan seri direnç değişimi (ΔR) ise kuartz kristalin BVD eşdeğer devre modelindeki kayıpları temsil eden dirençtir. Bu iki parametrenin hatasız ve hızlı ölçülebilmesine yönelik çeşitli ölçme yöntemleri geliştirilmiştir. Gaz veya buhar fazlı uygulamalarda ΔR parametresi değişmediği için, kuartz kristalin Q kalite faktörü kaybı yok denecek kadar az olur. Bu durumda kütle ölçümü için Δf parametresini gözlemlemek yeterlidir. Δf 'nin bulunabilmesi için

geliştirilen frekans ölçme tekniklerinde Pierce ve Miller gibi klasik kuartz kristal osilatörleri kullanılmaktadır. Ancak, daha önce de anlatıldığı gibi enerji kaybının meydana geldiği katı olmayan kütleler için Sauerbery eşitliği tek başına yeterli değildir. Çünkü bu durumda kuartz kristalin frekans değişimi sadece kütleyle değil, etkileşim içinde olduğu sıvının yoğunluğuna ve viskozitesine de bağlıdır. Yoğunluk ve viskozite kuartz kristalin kayıplarını dolayısıyla ΔR 'yi artırır. ΔR 'nin artmasının sonucu olarak, sıvılarla etkileşime giren kristalin toplam kapasitesi de (C_T) değişir.

Sensörün viskoz maddelerle olan etkileşiminde ΔR ve C_T bilinmesi gereken parametrelerdir. Bu parametrelerin ortaya çıkarılabilmesi için çeşitli karakterizasyon yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemler pasif ve aktif yöntemler olarak ikiye ayrılır. Pasif yöntemler, empedans (veya ağ analizi) yöntemi ve transfer fonksiyonu yöntemi olmak üzere iki gruba ayrılır. Aktif yöntemler ise kazanç kontrolü, kapasitans düzeltme, uyarım-dağılım ve kilitleme yöntemleridir.

2.2.2.1 Empedans veya Ağ Analizi Yöntemi

Bu teknik KKM kristalinin hareketli parametrelerini bulmaya yönelik pasif bir ölçüm tekniği olup, kristal frekansının en doğru şekilde ölçülebildiği veya sensörün en az hatayla karakterize edilebildiği yöntemlerden biridir. Kuartz kristalin elektriksel empedansı veya admitansı temel rezonans frekansının altında ve üstündeki belli bir aralıkta ölçülür. Elde edilen spektrumlar, sırasıyla kütle ve enerji dağılım faktörlerini temsil eden parametreler (L ve R) ile BVD eşdeğer devre modeline uyarlanır. Bu teknik, yalnızca frekans/kütle ölçümleri için kullanılan basit osilatörler ile karşılaştırıldığında oldukça doğru sonuçlar vermesine rağmen daha karmaşık ve pahalı bir yöntem olup, Şekil 2.16'da verilmiştir.



Şekil 2.16: KKM (QCM) ağ analizi tekniği.

KKM sensörünün tepkisini ölçmede empedans veya ağ analizörü kullanmanın olumlu yanları şunlardır [30]:

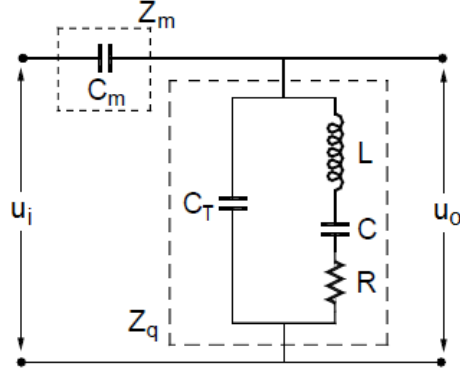
- KKM sensörü elektriksel olarak izole edildiği için dış devre etkileri sensörün elektriksel davranışını etkilemez.
- Parazitik etkiler sensörün pasif çalışması nedeniyle kalibrasyon ile devre dışı bırakılabilir.
- KKM kristalinin rezonans frekansı bölgesindeki kondüktans ve suseptans (admitansın sanal kısmı) değerleri ölçülerek, bu değerler yardımıyla sensöre ait farklı parametreler ortaya çıkarılabilir.

Ancak sensör uygulamaları için bu tekniği kullanmanın da bazı dezavantajları vardır. Bunlar:

- Boyutlarının büyük olması ve maliyetinin yüksek olması bu tekniğin ölçüm ortamına entegre edilmesine ve uzaktan ölçüm yapılmasına engel teşkil eder.
- Elektrokimyasal ve biyolojik uygulamalarda kullanılan KKM ölçümlerine uygun değildir.
- Aynı anda birden fazla sensörü karakterize etmede verimli değildir. Bazen bir çoklayıcı arayüz ile bu mümkün olsa bile anahtarlamının bozucu etkisi hatalara neden olur.

2.2.2.2 Transfer Fonksiyonu Yöntemi

KKM sensörünün, kondüktans ve suseptans spektrumlarıyla ilgili bilgileri ortaya çıkarmak için, sensör empedansının yer aldığı bir "voltaj transfer fonksiyonu" kullanılır. Calvo ve Etchenique [106] tarafından kullanılan transfer fonksiyonu yönteminde, sensör, empedansı bilinen bir diğer empedans bölücü ile seri bir devre oluşturur. Şekil 2.17'de KKM sensörünün BVD eşdeğer devresi ile karakterize edildiği empedans bölücü devre gösterilmektedir.

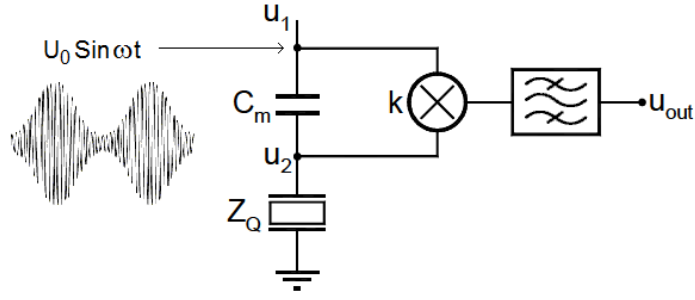


Şekil 2.17: Empedans bölücü devre.

Girişe uygulanan sinüzoidal sinyal (U_i) ile, sensörün rezonans frekansı çevresinde bir dizi frekans taraması yapılır. Giriş ve çıkış voltajlarının ortalama değerleri analog/dijital dönüştürücü ile ölçülür ve bilgisayara kaydedilir. Böylece, sensörün dikkate alınan frekans aralığındaki gerilim değerleri deneysel olarak ölçülmüş olur. Daha sonra deneysel verilere en uygun parametreleri bulmak için aşağıdaki eşitlikte verilen teorik transfer fonksiyonu kullanılır.

$$\left| \frac{U_o}{U_i} \right| = \frac{Z_q}{Z_m} \quad (2.22)$$

Transfer fonksiyonuna bir başka yaklaşım da Kankare ve diğ. [107] tarafından tarif edilmiştir. Şekil 2.18’de görüldüğü gibi KKM sensörüne seri bağlı bir kondansatör ile elde edilen gerilim bölücü devreye çift yan-bant genlik modüleli bir sinyal uygulanır. Bu sinyalle kristalin rezonans frekansı çevresinde belirli bir bant genişliğinde tarama yapılır. U_1 ve U_2 gerilimlerinin çarpımıyla elde edilen sinyal, içindeki yüksek frekans ve DC bileşenleri bastırılmak üzere bir bant geçiren filtreye uygulanır. (2.23) eşitliğinde, elde edilen transfer fonksiyonunun reel kısmı $f(\omega)$ ile sanal kısmı $g(\omega)$ gösterilmiştir. (2.24) eşitliği U_2 gerilimini verirken, bu fonksiyonlar yardımıyla U_{out} çıkış gerilimi (2.25) eşitliği ile hesaplanabilir.



Şekil 2.18: Transfer fonksiyonunu elde etmek için kurulan devre.

$$f(\omega) = \text{Reel} \left(\frac{1}{1 - j \frac{Y_Q}{\omega \cdot C_m}} \right); \quad g(\omega) = \text{Sanal} \left(\frac{1}{1 - j \frac{Y_Q}{\omega \cdot C_m}} \right) \quad (2.23)$$

$$U_2 = U_0 \cdot f(\omega) \cdot \sin \omega t + U_0 \cdot g(\omega) \cdot \cos \omega t \quad (2.24)$$

$$U_{out} = \frac{1}{8} \cdot k \cdot h \cdot U_0^2 [(g_+ - g_-) \sin 2\omega_l t - (f_+ - f_-) \cos 2\omega_l t] \quad (2.25)$$

Eşitliklerde kullanılan Y_Q kuartz kristalin admitansı, ω açısal frekans, k ve h çarpıcı ve filtre birimlerinin kazanç katsayıları, U_0 modüleli giriş sinyalinin tepe değeri, ω_h modülasyon sinyalinin rezonans anındaki açısal frekansı, ω_l modülasyon sinyalinin alt ve üst bantlardaki açısal frekansıdır. Ayrıca $f_+ = f(\omega_h + \omega_l)$, $f_- = f(\omega_h - \omega_l)$, $g_+ = g(\omega_h + \omega_l)$, $g_- = g(\omega_h - \omega_l)$ 'dir.

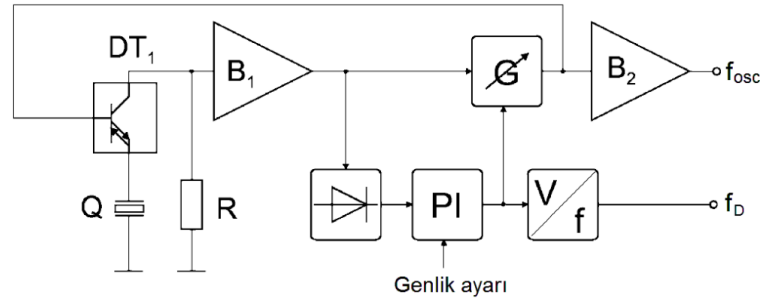
Transfer fonksiyonu yöntemi hızlı uygulamalar için uygun olmamakla birlikte klasik empedans analizi yöntemine göre aşağıdaki avantajlara sahiptir:

- Sensör empedansının fazı ve büyüklüğünü içeren bilgi, düşük frekanslı sinyallerle aktarılır. Bu da düşük frekans kilitlemeli (lock-in) yükselteçlerin kullanılmasına imkân tanır Böylece bilgiyi ayırt etme işlemi daha kolay ve doğru olur.
- İşlem gören sinyal iki sinyalin farkı gittikçe belirgin hale geleceğinden dolayı gürültü katkısı bertaraf edilir.
- KKM sensörü viskozitesi yüksek maddelere maruz kalması durumunda bile, elde edilen sinyalin diferansiyel formunda değişiklik olmamaktadır.

- Belli bir aralıktaki modülasyon frekansının artışı, $g(\omega_+) - g(\omega_-)$ farkını artırır. Bu da sinyal/gürültü oranı iyileştiren bir yükseltme etkisi yaratır.

2.2.2.3 Kazanç Kontrolü Yöntemi

Kazanç kontrolü, KKM kristaline bağlı osilatörün sinyal seviyesini belirlenen bir değerde sabit tutmaya yarar. Bu amaçla, osilatör kazancını otomatik olarak değiştiren geri besleme yapılır. Böylece sinyal seviyesinin belirli bir referans voltajına göre sabit kalması sağlanır. Şekil 2.19'da bu amaçla gerçekleştirilen kazanç kontrollü bir osilatörün blok şeması verilmiştir. Osilatör, akım geri beslemeli yükselteç olarak kullanılan elmas transistor DT_1 (örn:OPA660) ile çalışır. KKM sensörü viskozitesi yüksek bir sıvı ile yüklenmesi durumunda DT_1 yükseltecinin kazancı düşeceği için, osilasyon şartı (kazanç ≥ 1) karşılanamaz. Bu nedenle mevcut devredeki geri besleme döngüsü içine değişken kazançlı bir yükselteç eklenerek otomatik kazanç kontrolü (OKK) sağlanır.



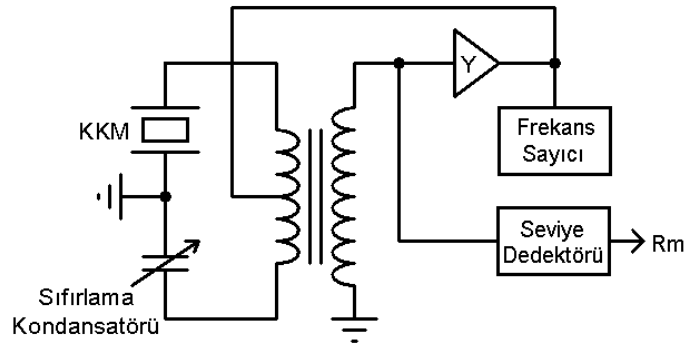
Şekil 2.19: Kazanç kontrollü osilatörün temel blok şeması [108].

OKK devresi hassas doğrultucu, oransal-integral (PI) denetleyicisi ve kazanç kontrollü yükselteçten oluşmaktadır. Hassas doğrultucu, kuartz kristalin osilasyonlarından elde edilen AC gerilimi doğrultarak bir sonraki PI-denetleyicisi için DC gerilime dönüştürür. Bu gerilim PI devrenin referans gerilimidir. Ölçüm hassasiyetini azaltan ve süregelen bir kontrol hatasını ortadan kaldırmak için bir PI denetleyicisinin kullanılması gerekir. B_2 tampon katı, osilatör devresi ile harici hesaplama devreleri arasında izolasyon sağlamakta ve gerilim uyarlaması yapmaktadır.

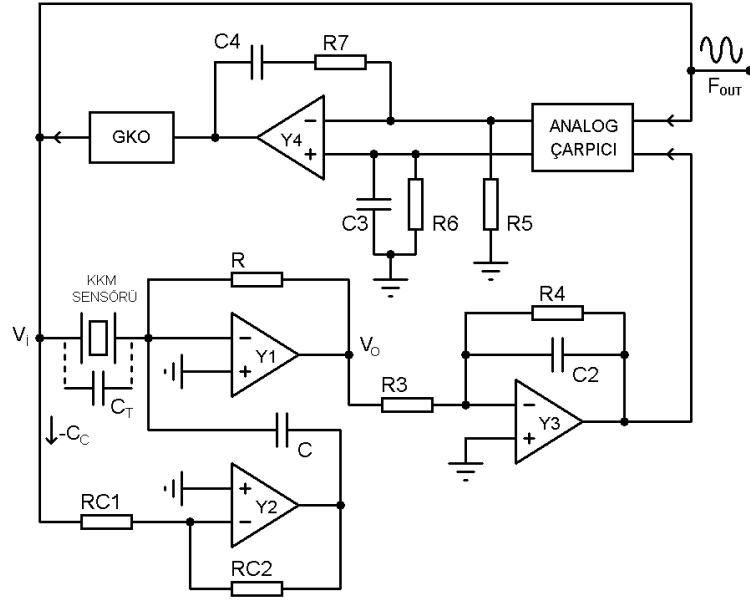
Kuartz kristalin viskoz maddelerle yüklenmesi OKK çıkış sinyalinin ölçülmesi ile belirlenmektedir. PI birimi tarafından gerilim-frekans (V/F) dönüştürücü birimine (kristal yüklenme oranına bağlı olarak) değişen analog bir gerilim uygulanmakta ve V/F dönüştürücü çıkışından elde edilen sinyal daha ileri sayısal işlemlere tabi tutulmak üzere diğer birimlere gönderilmektedir. f_D çıkış frekansı kristal yüklenmesini temsil etmektedir.

2.2.2.4 Kapasitans Düzeltme Yöntemi

“Kapasitans kompanzasyonu” veya “kapasite telafi etme” anlamına da gelen kapasitans düzeltme yönteminde, KKM sensörünün eşdeğer paralel kapasitesinin azaltılması, mümkünse sıfırlanması amaçlanır. KKM sensörünün viskoz yüklenmeye maruz kalmasıyla birlikte ‘parazitik kapasitans’ denilen bir etkiyle sensörün toplam kapasitesi, dolayısıyla empedansı değişmektedir. Bu da deneylerde frekans çözünürlüğünü (hassasiyetini) değiştirir. Parazitik kapasitans etkisini ortadan kaldırmak veya azaltmak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Şekil 2.20’de gösterildiği gibi önceleri manuel olarak ayarlanan trimer kondansatörlü veya varikap diyotlu kontrol yöntemleri mevcut iken, son yıllarda bu işlemin otomatik olarak yapıldığı Şekil 2.21’dekine benzer devreler kullanılmaktadır.



Şekil 2.20: Orta uçlu transformatör ile yapılan kapasitans düzeltme devresi [30].

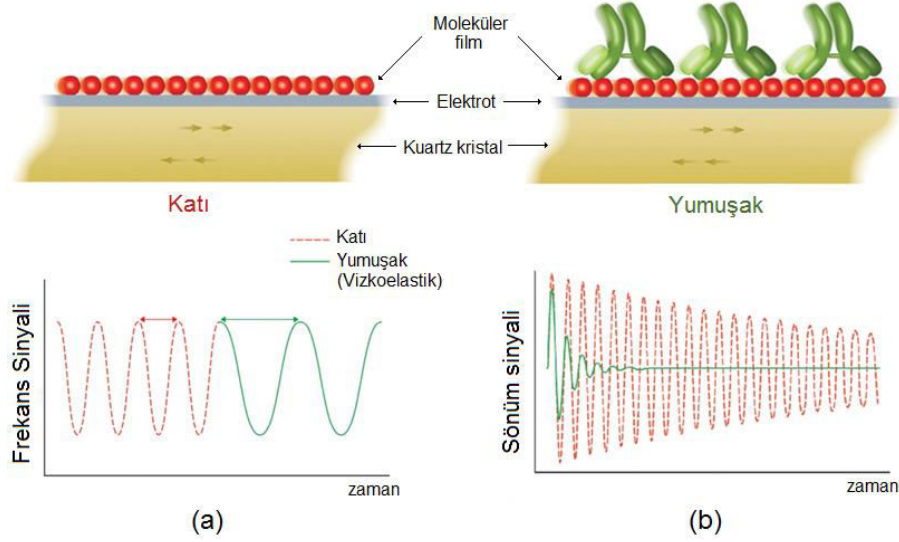


Şekil 2.21: Kapasitans kontrollü osilatör devresi [109].

2.2.2.5 Uyarım-Dağılım Yöntemi

Doğrudan frekans veya empedans ölçen diğer tüm KKM tekniklerinin aksine dağılım (KKM-D) tekniğinde, sensör parametreleri sensörün sönüm sinyali-zaman grafiğinden elde edilen verilerle hesaplanır. Klasik frekans ölçme prensibinden daha hızlı ve doğru sonuçların alındığı bu yöntemde, KKR kendi rezonans frekansında harici bir osilatör tarafından uyarıldıktan sonra, kristalin sürücü osilatör ile bağlantısının kesilmesi sağlanır. KKR üzerinde depoladığı enerjiyi harcayarak genliği giderek azalan osilasyon yapmaya devam eder. Tam bu anda kristalin üssel olarak azalan sinüs osilasyonu ölçülür.

Azalan (sönümlenen) osilasyon Şekil 2.22’de görüldüğü gibi sensörün etkileşim içinde bulunduğu maddelere göre farklılık gösterir. Bir başka deyişle, kuartz kristalin açığa çıkardığı enerjiden yola çıkarak yoğunluk, viskozite, elastikiyet, kalınlık ve sensörün frekans harmonik numaraları gibi parametreler bu yöntemle elde edilir.



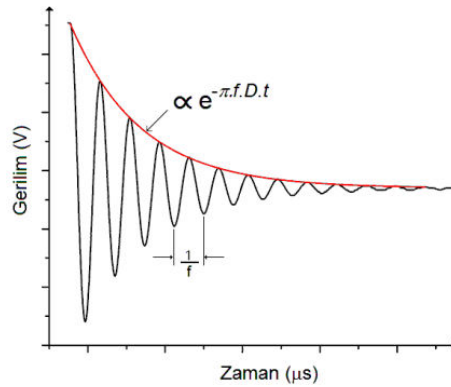
Şekil 2.22: Katı ve yumuşak maddelerin oluşturduğu osilasyonlar. a) Normal osilasyon, b) Sönümlü osilasyon [110].

KKM-D tekniği yardımıyla elde edilen ve Şekil 2.23’de gösterilen sönümlü osilasyon eğrisi, matematiksel olarak (2.26) eşitliğinde ifade edilmiştir. Bu eşitlikten yola çıkarak rezonans frekansı (f) veya dağılım faktörü (D) (2.27) eşitliğinde verildiği şekilde hesaplanır.

$$U(t) = U_0 \cdot e^{-t/\tau} \cdot \sin(2\pi f t + \phi) , \quad t \geq 0 \quad (2.26)$$

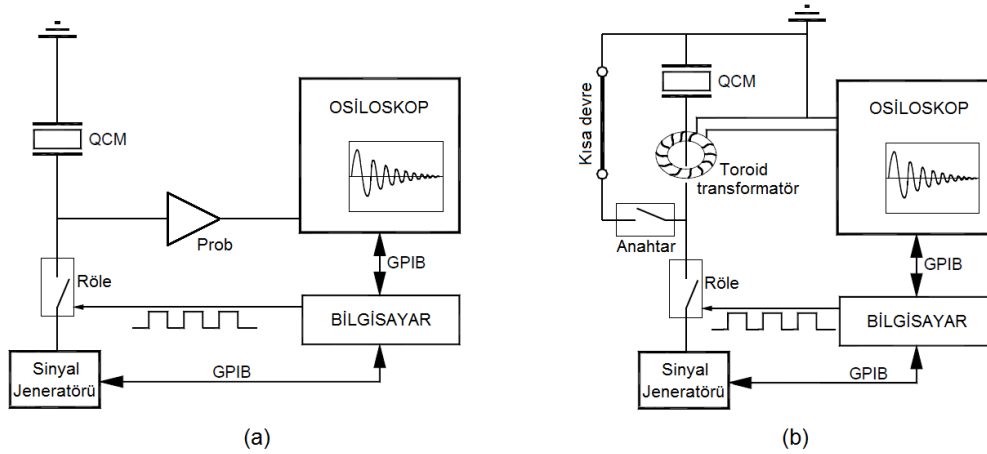
$$D = \frac{1}{\pi \cdot f \cdot \tau} \quad (2.27)$$

Burada U_0 genlik, τ zaman sabiti ve ϕ faz açısıdır.



Şekil 2.23: Enerjisi kesilen KKM sensörünün sönümlü osilasyon eğrisi.

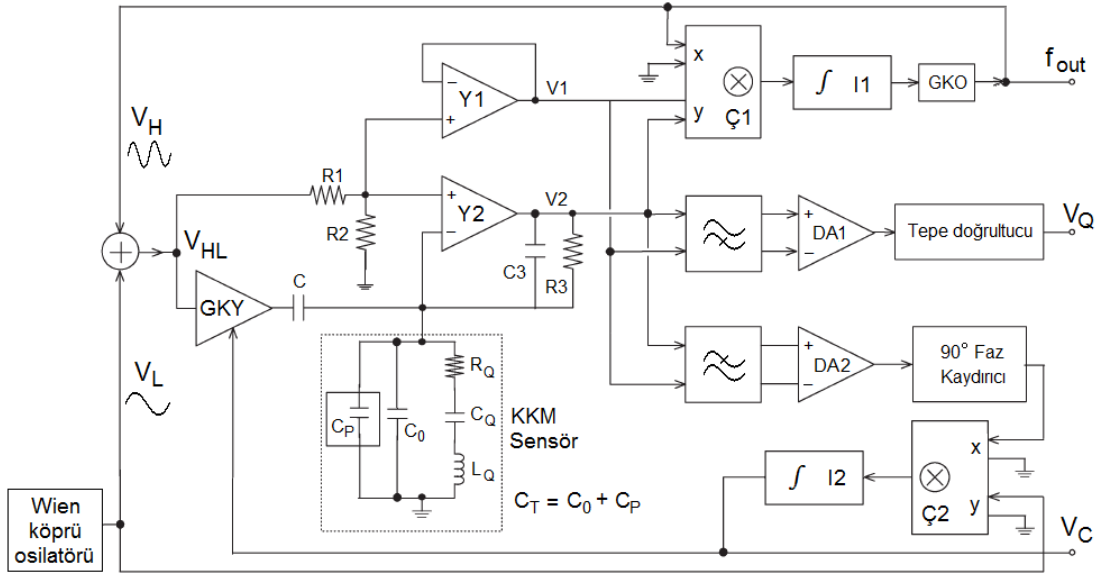
Uygulamada basit ve aynı zamanda etkili bir yöntem olan bu teknikle, sadece bir sinyal jeneratörü ve kayıt yapabilen dijital bir osiloskop deneysel ölçümler için yeterlidir. Yapılan ölçümler oldukça hızlı (1-5 ms) olmakla beraber yüksek düzeyde doğruluk içerir. Bu avantajlarından dolayı, özellikle elektrokimyasal tepkimelerde, protein, DNA ve ilaç analizlerinde kullanılan biyosensör uygulamaları gibi alanlarda oldukça tercih sebebidir. Şekil 2.24’de dağılım faktörünün belirlenmesinde kullanılan iki farklı rezonans durumu için deney düzenekleri gösterilmiştir.



Şekil 2.24: Dağılım faktörünü belirlemek için kullanılan deney düzenekleri.
a) Paralel rezonans, b) Seri rezonans [111].

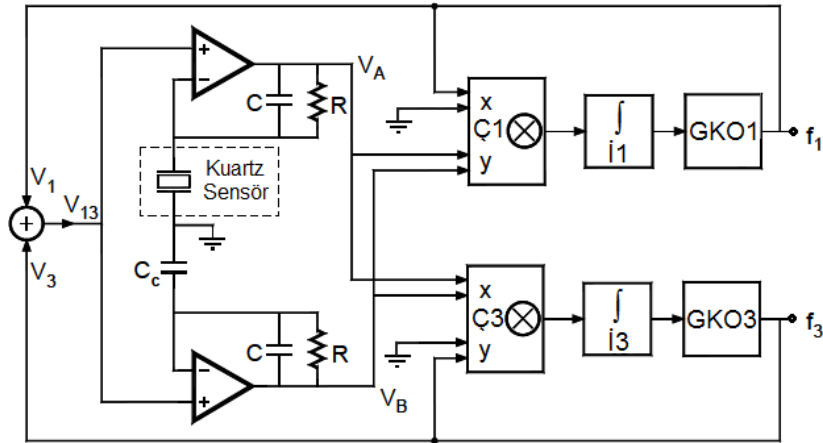
2.2.2.6 Kilitlemeli Döngü Yöntemi

Şekil 2.25’de “frekans kilitlemeli döngü” (FKD) yönteminin kullanıldığı osilatörün blok şeması gösterilmiştir. Bu teknikle osilasyon fazı oldukça önemli olup, osilatör bileşenlerinin faz cevabını düzeltmek amacıyla kullanılan bir parametredir. Aktif devre elemanlarının neden olduğu olumsuz faz-frekans cevabı, aynı osilasyon döngüsü içinde yer almakta olan kuartz kristalin fazının ve frekansının değişmesine neden olur. Kristalin seri rezonans frekansına kilitlenmiş harici bir osilatör ile uyarılması durumunda, devredeki ideal olmayan aktif bileşenlere olan bağımlılık sorunu böylece çözülebilir.



Şekil 2.25: FKD osilatörün blok şeması [112].

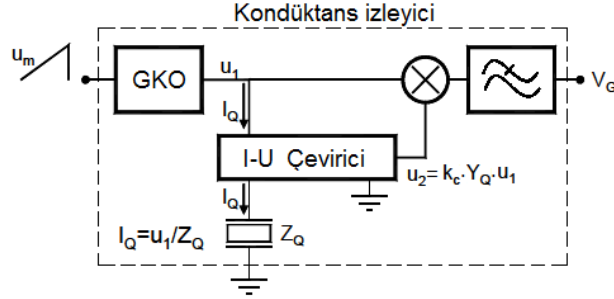
Sensörün iki farklı frekansla uyarılması durumunda, aynı anda iki farklı harmoniğin izlenebildiği çift harmonikli osilatörün prensip devre şeması Şekil 2.26’da verilmiştir. Devre, faz kaymasını tespit eden Ç1 ve Ç3 çarpıcıları ile beraber paralel kapasitans düzeltme özelliğine sahiptir.



Şekil 2.26: Çift harmonikli osilatörün blok şeması [104].

Şekil 2.27’de maksimum iletkenlik kilitleme tekniğine ait blok şeması verilmiştir. Bu teknikte, iletkenliğinin maksimuma ulaştığı, rezonans frekansının altındaki ve üstündeki belli bir aralığı tarayan sinyalle sensör pasif olarak sorgulanır.

Sensörden geçen akım gerilime dönüştürülür ve sorgulama sinyaliyle çarpılır. Çarpıcı çıkışında elde edilen düşük frekans bileşeni V_G , kondüktans ile orantılı olarak değişir.



Şekil 2.27: Maksimum iletkenlik kilitleme tekniğinin temel blok şeması [30].

2.2.3 Kuartz Kristal Mikrobalans Tekniğinin Bazı Uygulama Alanları

KKM tekniği, bilim ve teknolojinin çeşitli disiplinlerinde çok yönlü olarak uygulama alanı bulmakta ve sahip olduğu özelliklere, uygulama sahasına veya kullanım amacına göre E-KKM [23], KKM-D [34], MBP-KKM [100], E-KKM-D [43, 113], M-KKM [50], YF-KKM [114], YTF-KKM [29, 48], E-MBP-KKM, m-MBP-KKM [115] gibi isimler almaktadır.

Kristal yüzeyindeki kütle değişiminin yüksek hassasiyetli ve gerçek zamanlı ölçümü, KKM tekniğini çeşitli araştırma alanlarında cazip hale getirmektedir. Özellikle, akışkanlar veya viskoelastik katmanlar için KKM sistemlerinin geliştirilmesi ile bu tekniğe olan ilgi önemli ölçüde artmıştır. KKM tekniğinin uygulama alanlarının bazıları Tablo 2.3'de verilmiştir:

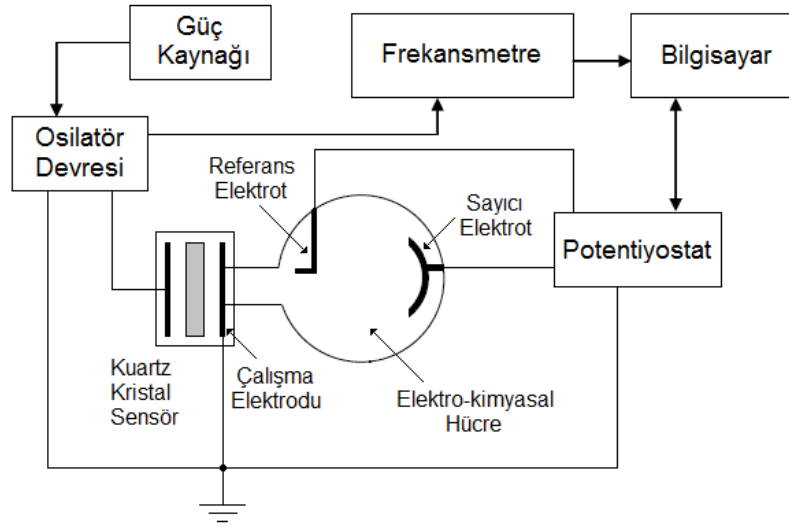
Tablo 2.3: KKM tekniğinin bazı uygulama alanları.

Gıda Güvenliği ve Ürün Muayene	Patojenlerin tespiti
	Kimyasal kirlilik kontrolü
	Çürüme ve bozulma tespiti
	Otomatik süt sağma sistemleri
	Balık, et ve tavuk ürünlerinin kontrolü
Biyomedikal Teşhis	Deri üstü inceleme
	Kan ve idrar analizi
	Bakteri tespiti
	Erken hastalık teşhisi
	Gerçek zamanlı tanılama
	Hücre zarı özel proteinleri
Ortam Güvenliği ve İnsan Vücudu Tarama	Patlayıcı ve benzeri malzemeler
	Narkotik ve kaçakçılık
	Zehirli endüstriyel kimyasallar
	Biyokimyasal partiküller
Diğerleri	Elektro-kaplama işlemleri
	Korozyon çalışmaları
	Empedans ve kütle analizi
	İnce filmlerin oluşumu ve polimer kaplamalar
	Yağlayıcı ve petrol özelliklerinin yerinde izlenmesi
	Sürfaktan (yüzey aktif madde) araştırmaları
	İlaç araştırmaları
	Antijen/antikor etkileşimi ve immunosensörler
	Gaz sensörleri

2.2.3.1 Elektrokimyasal KKM Uygulamaları

Elektrokimyasal KKM (E-KKM) tekniğinde, kuartz kristalin bir yüzünde meydana gelen elektrokimyasal tepkimeler sonucu rezonans frekansında değişme meydana gelmektedir. Şekil 2.28’de böyle bir sistemin prensip şeması görülmektedir. Bu sistemde kuartz kristal elektrotlarından biri, elektrokimyasal hücrenin çalışma elektrodu olarak kullanılır ve yük taşıma süreçlerini moleküler düzeyde anlamak için gerekli bilgileri elde etmeye yarar. Böylece elektron, iyon, çözücü aktiviteleri ve çeşitli kütle transferleri ile ilgili önemli bilgiler elde edilir. E-KKM sistemi potansiyostatik ve galvanostatik olarak ikiye ayrılır. Potansiyostatik sistemde çalışma

elektrodunun potansiyeli kontrol edilirken, galvanostatik sistemde elektrot boyunca akım kontrol edilir [116].



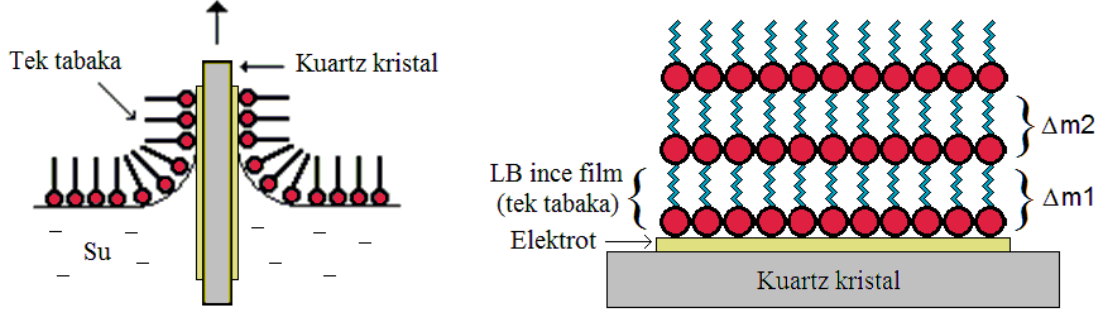
Şekil 2.28: E-KKM sisteminin prensip şeması [116].

Yukarıdaki şekilde KKM sensörünün bir elektrodu, elektrokimyasal hücre içindeki elektrolitle temas halindedir. Burada metal katyonları asidik bir çözelti içinde çözülebilir. Çalışma elektroduna negatif bir potansiyel uygulayarak, bu katyonlar (metal atomları) elektrot üzerine biriktirilir. Birikme sırasında akım izlenerek birim alan başına düşen yük miktarı ölçülür ve yük-kütle oranı belirlenebilir. Böylece biriken kütle miktarı KKM sensörü ile elde edilmiş olur.

2.2.3.2 Langmuir-Blodgett İnce Film Karakterizasyonu

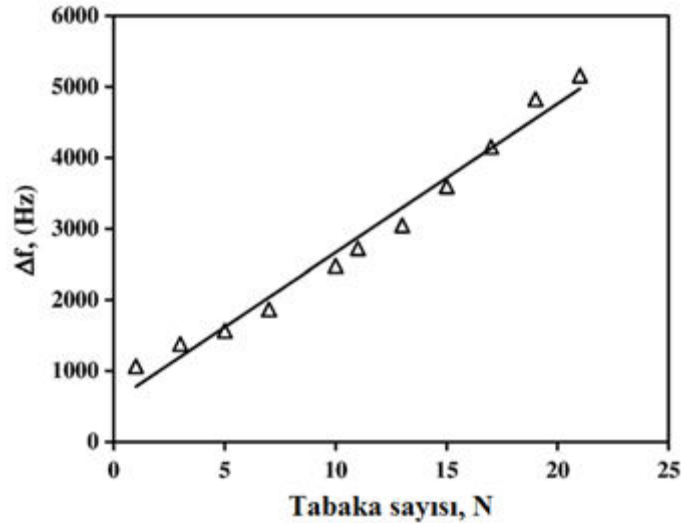
Bu teknikte KKM kristali üzerine kaplanan tek atomik tabakanın kütlesi ölçülmek suretiyle büyütülmüş olan ince filme ait toplam tabaka sayısı, dolayısıyla ince filme ait toplam kütle miktarı hakkında bilgi elde edilir. Şekil 2.29'da görüldüğü gibi, suda yüzebilen (amfifilik) moleküller Langmuir-Blodgett (LB) ince film kaplama tekniği ile katı bir yüzey üzerine düzgün bir şekilde ve onlarca kat kaplanabilmektedir. Bu teknikte katı yüzey olarak KKM kristali kullanılırsa, kaplanan film tabakası kristal yüzeyinde kütle değişimine sebep olur ve kristalin temel rezonans frekansında sapma meydana getirir. Şekil 2.30'da görüldüğü üzere,

KKM kristali üzerine yapılan her tabaka kaplama işlemi kristal rezonans frekansında değişim meydana getirmekte ve frekans değişimlerinden yola çıkarak kaplama miktarı ng hassasiyetinde belirlenip kaplamanın niceliği hakkında bilgi sağlanmaktadır. Tabaka sayısını kontrol etmek suretiyle farklı kalınlıklarda elde edilen filmler çeşitli ışık filtresi ve gaz sensörü çalışmalarında kullanılmaktadır.



Şekil 2.29: Kuartz kristali üzerine kaplanmış LB ince filmin temsili şekli.

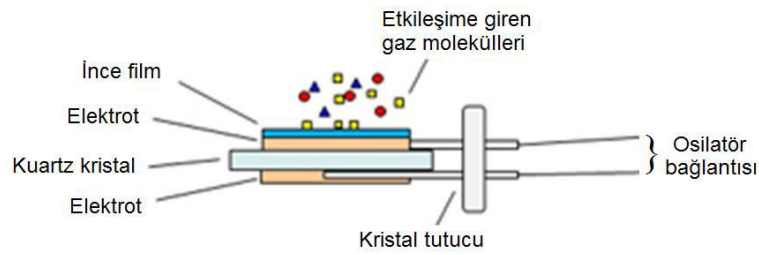
Şekil 2.30'a dikkat edilecek olursa, LB ince film kaplama sürecinde elde edilen tabaka sayısı ile KKM kristalinde meydana gelen frekans değişimi arasında doğrusal bir bağıntı olduğu görülmektedir. Bu durum, LB ince filmin kristal yüzeyine her defasında aynı miktarlarda kaplandığını, dolayısıyla kaplama işleminin düzgün gerçekleştiğini göstermektedir.



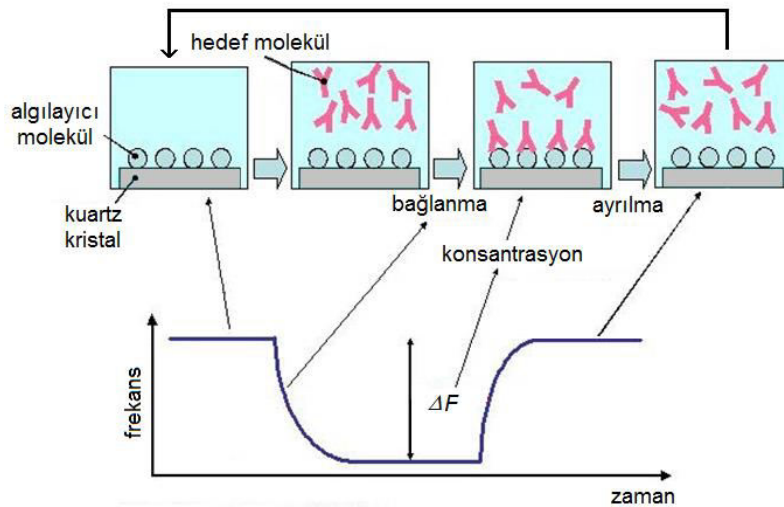
Şekil 2.30: LB ince film tabaka sayısı ve frekans değişim grafiği [39].

2.2.3.3 Gaz Sensörü ve Biyosensör Uygulamaları

KKM tekniğinin uzun yıllardan beri en çok araştırma konularından biri olan gaz sensörleri hava kirliliğinin ölçülmesinde, çeşitli zehirli gazların ve organik uçucu maddelerin tespit edilmesinde kullanılmaktadır. Şekil 2.31’de gösterildiği gibi KKM kristallerinin üzerine kaplanan ve ilgili gaz moleküllerine duyarlı film tabakası ortamda etkileşime girdiği gaz molekülleri nedeniyle, kristalin toplam kütesinin, dolayısıyla rezonans frekansının değişmesine neden olmaktadır. Şekil 2.32’de KKM sensörünün gaz moleküllerini algılamaya başladığı andan itibaren sergilediği frekans değişiminin aşamaları gösterilmektedir. KKM sensörü ortamdaki moleküllerle etkileşime girdiği andan itibaren, ortamdaki ilgili gaz moleküllerinin yoğunluğuna (konsantrasyonuna) bağlı olarak rezonans frekansı düşmeye başlamaktadır. Ölçüm yapılan ortamdaki algılanmak istenen gaz molekülü yoğunluğu azaldıkça, kristal frekansının hemen eski değerine geri geldiği görülmektedir.

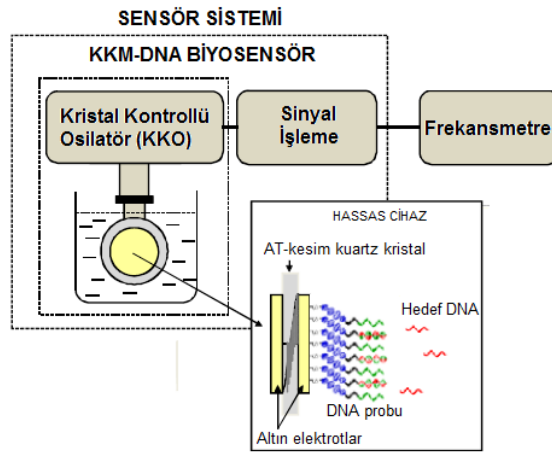


Şekil 2.31: KKM gaz sensörünün temsili görüntüsü.



Şekil 2.32: KKM sensörünün gaz moleküllerini algılama aşamaları.

Biyosensörler, biyokimyasal sinyalleri ölçülebilir elektrik sinyallerine dönüştürebilen analitik cihazlardır. Günümüzde biyosensörler basit ve düşük maliyetli olmaları, hızlı cevap verme süresine sahip olmaları, çok az aktif malzemeye ihtiyaç göstermeleri ve yüksek hassasiyetli cihazlar olmalarından dolayı, başta klinik teşhisler olmak üzere, gıda, eczacılık, çevre kirliliği ve ilaç keşfi çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar [117]. Tasarlanan KKM osilatör devreleri herhangi bir çözeltideki biyolojik moleküllerin varlığını ve niceliğini belirlemek amacıyla biyosensör uygulamaları içinde kullanılmaktadır. Şekil 2.33’de kullanılan KKM biyosensör sistemi için örnek bir blok yapısı verilmiştir [118].



Şekil 2.33: Biyolojik sensör olarak kullanılan KKM sisteminin blok yapısı [74].

2.2.3.4 Patlayıcı ve Uyuşturucu Tespiti

Farklı algılama özelliklerine sahip çoklu sensörler vasıtasıyla bazı patlayıcı ve uyuşturucu maddelerin moleküler izlerinin tespit edilmesi mümkün olmaktadır. Bu sensörler, KKM teknolojisi, plazma oyma, kimyasal kaplama ve biriktirme teknolojileri, mikro-mekanik, elektronik, algoritmalar ve sayısal veri işleme alanlarını birleştiren çok disiplinli yaklaşımı temel alan yüksek frekanslı KKM (YF-KKM) bileşenlerinden oluşur. YF-KKM sensörlerinin aktif yüzeylerinde ince kimyasal kaplamalar (polimer, tek tabaka ve antikor) mevcuttur. Bu kaplamalardan her biri farklı maddelere karşı özel bir hassasiyete sahiptir ve hedef moleküller ile seçici etkileşimde bulunmak üzere tasarlanmıştır. Bu sensörlerin kullanıldığı cihazlar hava güvenliği, gümrük ve sınır kontrolü, kargo taraması, limanlar, demiryolu ve toplu taşıma, polis ve kolluk kuvvetleri, kritik altyapılar, askeri ve savunma tesisleri,

oteller ve alışveriş merkezleri gibi alanlarda geniş kullanım imkânına sahiptir. Şekil 2.34’de tümleşik bir sensör matrisi yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.34: YF-KKM sensör dizisi [114].

Birçok patlayıcı ve uyuşturucu maddeye ait olan ve sensör dizilerinden elde edilen tepki eğrileri o maddenin “dijital imzası”nı taşır ve bu imzalar sayısal olarak cihaz kütüphanesine kaydedilir. İz taraması yapılacak malzemenin ölçüm verileri ile kütüphanede kayıtlı olan dijital imzalar, çeşitli algoritmalar vasıtasıyla cihaz tarafından karşılaştırılarak otomatik alarm durumları belirlenir.

2.2.3.5 Gıda Güvenliği Uygulamaları

KKM sensörlerinin son zamanlarda kullanıldığı alanlardan biri de gıda kalitesi ve güvenliği çalışmalarıdır. Bu sensörler gıda tazelik kontrolü, gıda kirleticileri taraması, gelen hammaddelerin incelenmesi, nihai ürün kontrolü, kalite güvencesi ve kontrolü, gıda raf ömrü değerlendirmesi, tüketici davranışı gibi çeşitli uygulama özellikleri içerir. Şekil 2.35’de gıda güvenliği için geliştirilmiş olan bir tür detektör görülmektedir. Bu tür detektörler taşınabilir olması sebebiyle gıda ürünlerinin yetiştirildiği ortamlardan, depolandığı ve endüstriyel süreçlerden geçtiği ortamlara kadar geniş sahada gıda kalite ve kontrolü imkânı sağlamaktadır. Bu detektörlerin içinde YF-KKM sensör matrisi kullanılmakta olup, algılama yöntemi olarak sağladığı en büyük avantaj, saha ölçümlerinde bile, saniyeler içerisinde kirleticilerin ve ilgili kimyasalların varlığını veya yokluğunu belirleyebilmektedir.

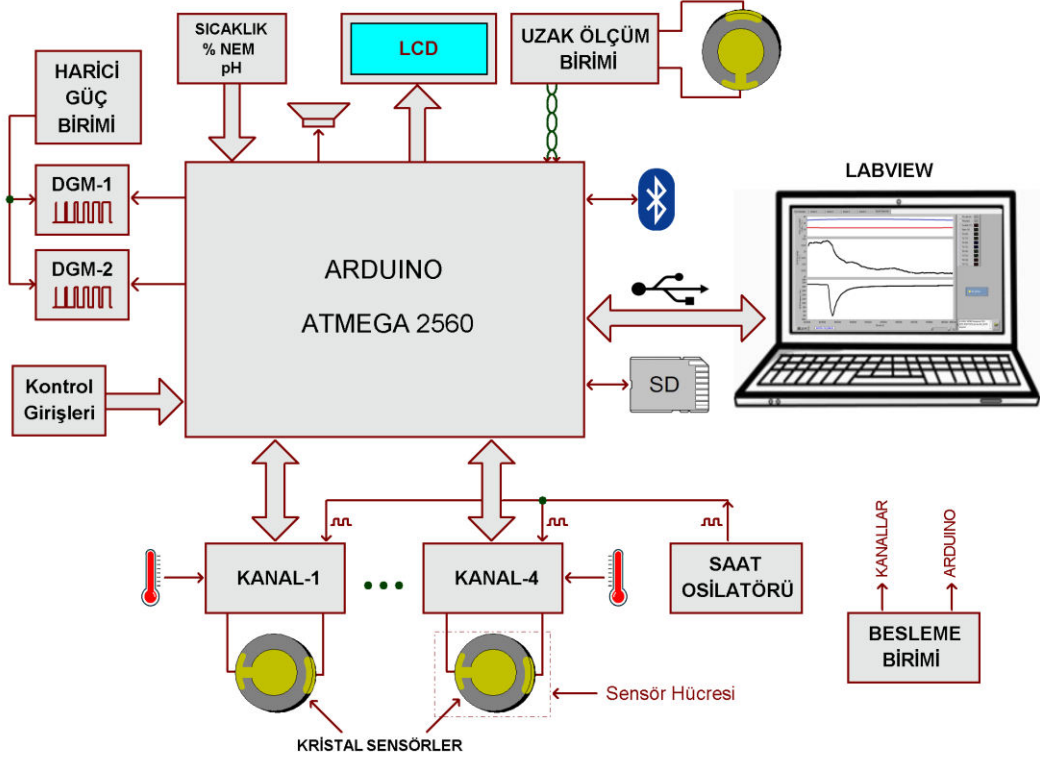


Şekil 2.35: Gıda ürünleri kalite ve kontrolünde kullanılan KKM detektörler [119].

3. KUARTZ KRİSTAL MİKROBALANS SİSTEMİ TASARIMI

3.1 Kuartz Kristal Mikrobalans Sistemi Donanımı

Şekil 3.1’de bu tezde geliştirilen çok kanallı KKM veri toplama sisteminin blok şeması gösterilmiştir. Sistemin bütün denetimleri Arduino Atmega 2560 mikrodenetleyici tabanlı modül vasıtasıyla yapılmış olup bu modüle, blok şeması Şekil 3.2’de gösterilen 4 adet ölçüm kanalı bağlanmıştır. Bu ölçüm kanallarından biri uzak ölçüm birimi ile opsiyonel olarak yer değiştirebilme özelliğine sahip olmasından dolayı, cihazın götürülemeyeceği veya yerleştirilemeyeceği ortamlarda KKM sensörleri ile ölçümler yapılabilmek amacıyla tasarlanmıştır. KKM kristallerinin rezonans anında üzerinde oluşan osilasyon genliği milivoltlar seviyesinde olduğu bilindiğinden dolayı, sinyal seviyesinin kayıplara uğramaması ve sinyal dalga şeklinin bozulmaması için, sensörlerin mümkün olduğunca en kısa yoldan osilatör devresine bağlanması sağlanmıştır. Kristal sinyalinin yükseltece ulaşıncaya kadar birçok kontak noktasından (kristal tutucu, bağlantı elemanı, seçici anahtar, vb.) geçmesi sinyali zayıflatabileceğinden veya sinyale parazitik işaretlerin karışmasına neden olabileceğinden, kullanılan bağlantı elemanlarının seçimi konusunda hassas olunmuştur. Osilatör bileşenlerinin yüksek manyetik alanlara ve güç bağlantılarına yakın olmamasına özen gösterilmiştir. Şekil 3.1’de görüldüğü üzere kanal-1’den kanal-4’e kadar isimlendirilen her ölçüm kanalı, bir KKM sensörü ve kanala ait sıcaklığın ölçüldüğü bir sıcaklık sensörü bağlantısı içermektedir. Kanalların her biri birer mikrodenetleyici içerdiğinden bunların eşzamanlı çalışabilmesi ve Arduino modülüne sırayla veri iletebilmeleri için ortak sinyal kaynağı (saat osilatörü) ile senkronize edilmiştir. Sistemde Arduino modülünün bilgisayara veri aktarma işlemi için USB, bluetooth ve SD bellek olmak üzere üç alternatif yol kullanılmıştır. Sistemin çalışması esnasında, ölçümlerin belirlenen sınır değerlerin dışına çıkması gibi bazı kritik durumlarda kullanıcıyı sesli olarak uyararak üzere sisteme bir buzzer eklenmiştir.



Şekil 3.1: Çok kanallı KKM veri toplama sisteminin blok şeması.

Her bir ölçüm kanalı içinde bir 16F628A mikrodenetleyicisi, 74HC04 eviren lojik kapıları ile yapılan dâhili bir osilatör devresi, tercihen kullanılabilir harici bir osilatör devresi ve sensörün bulunduğu ortamın sıcaklığını ölçmek için kullanılan DS18B20 sıcaklık sensörü yer almaktadır. Bir anahtar yardımıyla dâhili ve harici osilatörler arasında tercih yapma imkânı sunulmuş ve sinyal/gürültü oranını yüksek tutmak için dâhili osilatör devresi KKM kristallerinin bağlantı soketlerine mümkün olduğunca yakın tasarlanmıştır. KKM kristalinin dâhili osilatöre iki alternatif bağlantı girişi mevcut olup, birinci bağlantıda kristal ana karttan devre dışına doğru taşan PCB konnektörler vasıtasıyla doğrudan bağlanırken, ikinci bağlantıda BNC konnektörler ve BNC kablosu vasıtasıyla osilatöre bağlantı yapılır. BNC kablosunun çok uzun olmamasına özen gösterilmiş olup mesafenin uzaması durumunda harici osilatör birimi kullanılmıştır.

Ölçüm kanalları Arduino modülünden aşağıda verilen nedenlerden dolayı ayrı tutulmuştur.

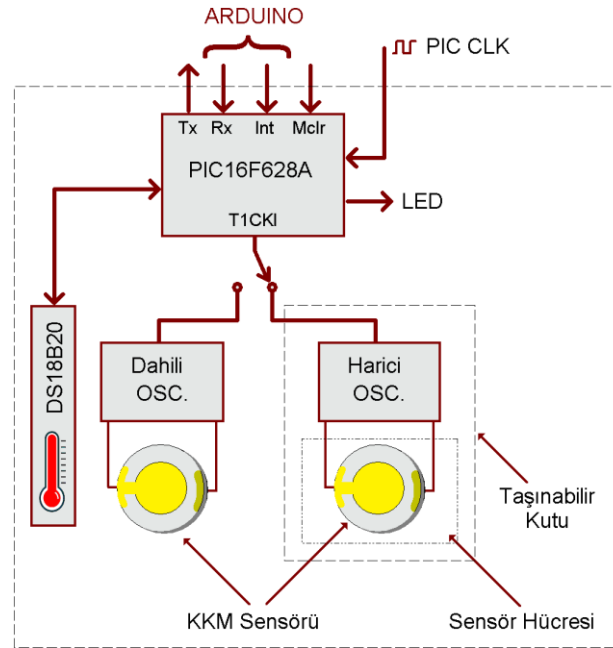
1- Arduino modülü tüm kontrolleri üzerinde barındırmasından dolayı hatasız bir ölçüm yapılmak istenmesi.

2- Ölçümlerin aynı anda yapılabilmesine imkân sağlaması ve bu sayede yüksek hız elde edilmesi,

3- Sistemin modüler hale getirilerek kanal sayısının artırılabilmesine olanak sağlaması.

4- Arduino Atmega 2560 ile 10 MHz'in üzerindeki frekansların doğru olarak ölçülememesi.

Arduino'nun yükünü azaltmak için 4 adet PIC16F628A mikrodenetleyicisi kullanılmış olup, PIC16 serisi mikrodenetleyicilerle 50 MHz'e kadar ölçüm yapılabilmesi olanağı sağlanmıştır.



Şekil 3.2: Her bir ölçüm kanalına ait blok şema.

3.1.1 Osilatör Birimleri

Kristal osilatörler, KKM çalışmalarında sensör karakteristiğinin çıkarılması veya sensör tepkisinin frekans değişimleri yoluyla tespit edilmesinde kullanılır. Standart osilatör devreleri düşük maliyetli olması ve herhangi bir uygulamaya kolay

entegre edilebilmesi gibi nedenlerle birçok uygulama için tercih edilir. Kristal osilatörler seri ve paralel rezonans özelliklerine göre iki gruba ayrılır. Ancak osilatörün, hatta kristalin kullanım amacına göre bu devreler için çeşitli tasarımlar geliştirilmiştir. Özellikle KKM sensörlerinin kullanıldığı koşullar düşünülürse bu durum daha da hassas hale gelir. Çünkü sensör uygulamalarında osilatör frekansındaki en küçük sapmanın bile önemi büyüktür. Bu maksatla uygulama sahasına göre tercih edilecek osilatörlerin özelliklerinin bilinmesi gerekir. Gürültü bağışıklığı, kısa süreli hassasiyet, çıkış gerilim seviyesi, kristal sürme seviyesi ve kristal yük empedansı kristal osilatörlerin performansını belirleyen parametrelerdir. Bu parametrelere ait değerler kullanılan kristalin ve diğer devre elemanların özelliklerine bağılıdır. Osilatörlerde yükselteç birimi olarak yüksek frekans bipolar transistörler, FETler, işlemsel yükselteçler ve lojik kapı entegreleri kullanılmaktadır [30, 97, 98].

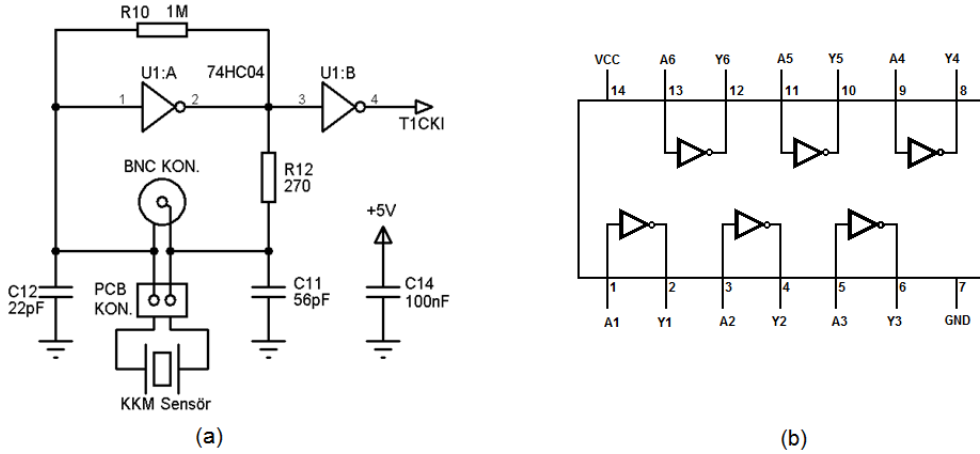
Osilatörlerdeki devre elemanı değerlerinin sıcaklık ve nem gibi dış etkenlerle değişmesi devrenin elektriksel karakteristiğini etkiler. Yüksek Q faktörü bu tip dış etkileri çok küçük frekans değişimleriyle telafi eder. Ancak Q faktörünün düşük olması durumunda, osilasyon döngüsü içindeki bileşenlerde meydana gelen en ufak değişiklik osilatör frekansında daha büyük kaymalara neden olur. Bu durumlarda, gürültü ve frekans sapsmaları göz ardı edilmemeli ve sorunun asgariye indirilmesi için harici değişkenler çok iyi kontrol edilmelidir. Bu nedenle sensör hücresinin tasarımında ve ortam kontrolünde çok dikkatli olunmalıdır. Termostatik koruyucularla ortam sıcaklığı mümkün olduğunca sabit tutulmalı, devrenin elektronik gürültüsünü azaltmak için gerekirse soğutma yapılmalıdır. Ayrıca sensörün, harici mekanik titreşimlerden etkilenmemesi için uygun atalet sistemler ile korunmalıdır. Normal olarak dikkate alınmayan bu hususlar osilatörlerde gürültü seviyesini azaltır. Bununla birlikte KKM çalışmalarında kullanılan sensörün osilasyon frekansı için uygun osilatör seçimi de oldukça önemli bir ayrıntıdır. KKM uygulamaları için en çok tercih edilen osilatörler Pierce, Colpitts, Miller, emiter kuplajlı, köprü ve FKD kristal osilatörlerdir ve günümüzde birçoğu analog ve dijital entegre devreler ile gerçekleştirilmektedir [120-130].

Tablo 3.1'de kristal osilatör devrelerinde kullanılan TTL, CMOS, ECL ve analog entegrelerin bazıları listelenmiştir.

Tablo 3.1: Kristal osilatör devrelerinde kullanılan çeşitli entegreler.

ENTEGRE CİNSİ	ENTEGRE ADI (XX = 00, 01, 02, 03 veya 04)
Sayısal (TTL)	74XX, 74ASXX, 74LSXX, 74LS321
Sayısal (CMOS)	74CXX, 74HCXX, 74HCTXX, 74HCUXX, TC7SHU04F, SN74LVC1GX04, 7209, NJU6311, NJU6318, NJU6366
Sayısal (ECL)	12061, 12561

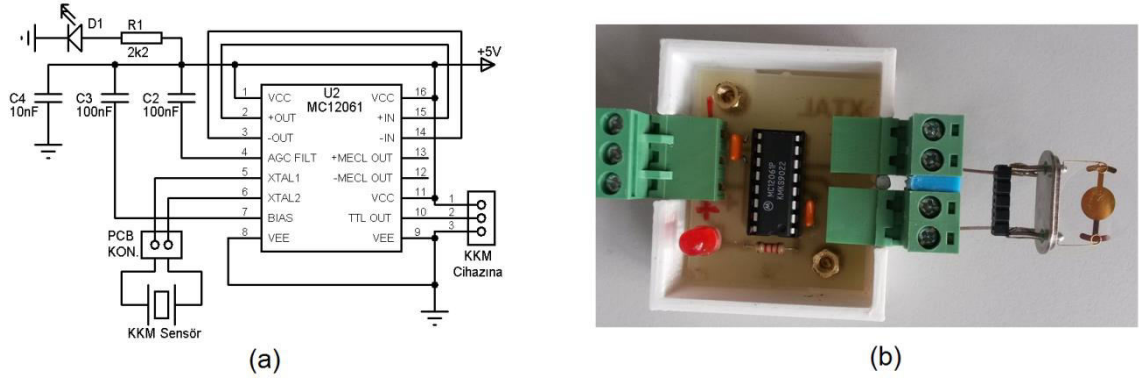
Şekil 3.3’de bu çalışmada tasarlanan KKM sistemine ait dâhili osilatör devresi ve kullanılan 74HC04 entegresinin pin yapısı gösterilmiştir. Devrede U1:B kapısının çıkışından alınan TTL kare dalga sinyal PIC16F628A’nın T1CKI (Timer1 Clock Input) girişine uygulanmıştır. U1:B kapısı kullanılmadan da aynı bağlantı U1:A çıkışından yapılabilir. Ancak U1:B kapısı, KKM sensörü ile mikrodenetleyici arasında ikinci bir tampon görevi görür. Tüm CMOS tipi entegrelerin giriş ve çıkış empedansları ile kapasitansları farklılık göstermekte olup, bu nedenle geri besleme devresinde kullanılan R10, R12, C11, C12 devre elamanlarının değerleri genellikle kullanılan entegrenin ve kristalin özelliklerine göre üretici firmaların verdiği katalog değerleri ile belirlenmektedir. R10 direnci 1-10 M Ω arasında bir değerde olup tasarımda 1 M Ω kullanılmıştır. R10 direncinin daha düşük değerlerde seçilmesi kristalin istenmeyen veya harmonik frekanslarda osilasyon yapmasına neden olmaktadır. R12 direnci hem kristalin aşırı yüklenmesini önlemekte hem de kapalı çevrim kazancını sınırlamakta olup, özellikle düşük frekanslı kristallerde bu direnç değeri yüksek seçilmelidir. Yüksek frekanslarda lojik kapıların çıkış empedansının düşük olması ve döngü kazancının aşırı düşürülmemesi için R12 çok büyük olmamalıdır.



Şekil 3.3: a) Dâhili kristal osilatörün devre şeması, b) 74HC04 entegresi pin yapısı.

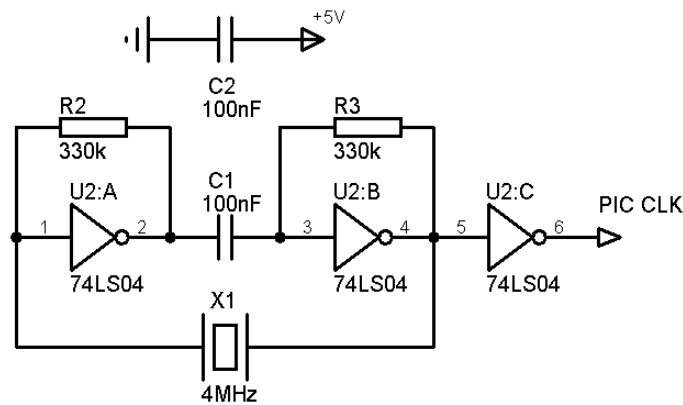
Tasarımımızda C11 ve C12 kapasitörlerinin değerleri Şekil 3.3'den görüleceği üzere sırasıyla 22pF ve 56 pF olarak belirlenmiştir. 74HC04'ün giriş kapasitansı katalog verilerine göre 5-10 pF arasında değişmektedir. Giriş kapasitansı ile C12 birbirine paralel olduğundan toplam giriş kapasitansı yaklaşık 30 pF olur. C11 kapasitörünün 30 pF'lık bu giriş kapasitansına seri olduğu görüldüğüne göre, ideal bir osilasyon için devredeki toplam kapasitansın U1:A'nın çıkış kapasitansına eşit olması beklenir ve katalog verilerine göre 74HC04'ün çıkış kapasitansı 20 pF'dır. Bu durumda C11 yaklaşık 56 pF olarak hesaplanmıştır. Çeşitli kondansatör değerleri ile yapılan denemelerde frekans değerinde yukarı ve aşağı küçük sapmalar olmakla birlikte, frekans kararlılığında bir değişme olmamıştır [131].

Şekil 3.4a'da harici osilatöre ait devre şeması gösterilmektedir. Devrede kullanılan MC12061 entegresi kristaller için özel olarak üretilmiş bir osilatör entegresidir. Bu osilatör devresinde yukarıda bahsedilen 74HC04 entegresi de kullanılabilir. Ancak MC12061 entegresinin TTL, ECL ve sinüs sinyalleri veren üç ayrı çıkışı mevcut olup, bu çıkışların alternatif çalışmalarda kullanılabilmesi değerlendirilmiştir. Bu entegre ile 2-20 MHz arasındaki kristallerin temel frekans değerlerinde kararlı osilatör devreleri yapılabilmesi mümkün kılınmaktadır. Harici osilatör birimi, KKM kristaliyle yapılan ölçümlerin kayıplara neden olmadan gerçekleştirilmesini sağlar. Elde edilen TTL çıkış sinyali BNC kablo vasıtasıyla cihaza taşınmış olup, osilatörün kristal girişi şekil 3.4b'de görüldüğü üzere bir PCB konnektör vasıtasıyla yapılmıştır.



Şekil 3.4: a) Harici osilatör devre şeması, b) Dış görünüşü.

Ölçüm kanallarında yer alan mikrodenetleyicilerin çalışması için gerekli olan saat darbeleri (clock pulses) Şekil 3.5’de gösterilen tek bir osilatör devresinden sağlanmaktadır. Devrenin osilasyona başlayabilmesi için, U2:A ve U2:B lojik kapılarının çıkışından girişine doğru DC polarma dirençleri bağlanmıştır. Bu sayede, polarma gerilimi mantıksal 0 ve 1’e karşılık gelen her iki gerilim arasındaki yarı değere ayarlanması sağlanmış olur. Bu gerilimin değeri, devreye enerji verildiği anda, kristalin osilasyon yapması için gerekli olan voltaj değerine yükselir. Bu tasarımda iki eviren kapının DC polarmalarını birbirinden yalıtım için C1 kuplaj kapasitörü kullanılmıştır. U2:C kapısı osilatörün diğer birimlere bağlantısında tampon görevi görmekte ve devrenin çıkış gücü birden fazla devrenin sürülmesine yetecek kadar yüksek olduğu için 4 ayrı mikrodenetleyicinin saat darbe kaynağı olarak kullanılmaktadır. PIC16F628A mikrodenetleyicilerinin dâhili osilatörleri olmasına rağmen, tasarımda bu osilatör devresi vasıtasıyla ölçüm kanallarının Arduino ile senkron çalışması sağlanmıştır.



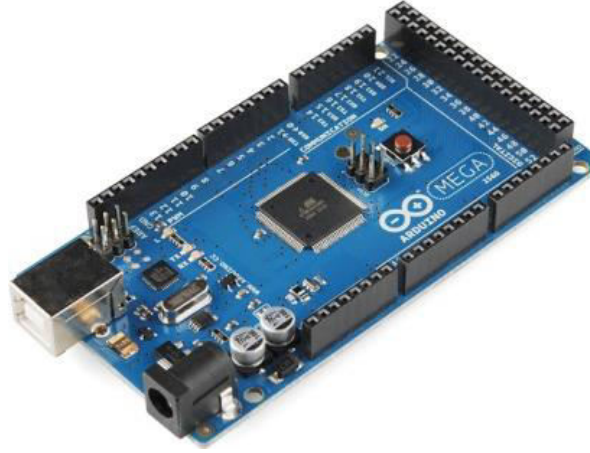
Şekil 3.5: Mikrodenetleyiciler için kullanılan ortak saat osilatörü [131].

3.1.2 Mikrodenetleyici Birimleri

Şekil 3.6’da verilen Arduino modülü Atmel firması tarafından üretilen ATmega 2560 mikrodenetleyicisinin kullanıldığı fiziksel programlama platformudur. Aynı zamanda gömülü sistem olarak isimlendirilen Arduino modülü, Windows, MAC-OS X veya Linux işletim sistemlerinden biri için bilgisayara kurulan arayüz yazılımı vasıtasıyla programlanabilmektedir. Bir USB kablo vasıtasıyla bilgisayar üzerinden doğrudan programlanabilen Arduino modülü, birçok donanımsal özellikleri üzerinde barındırmakta olup, bunlardan bazıları Tablo 3.2’de verilmiştir.

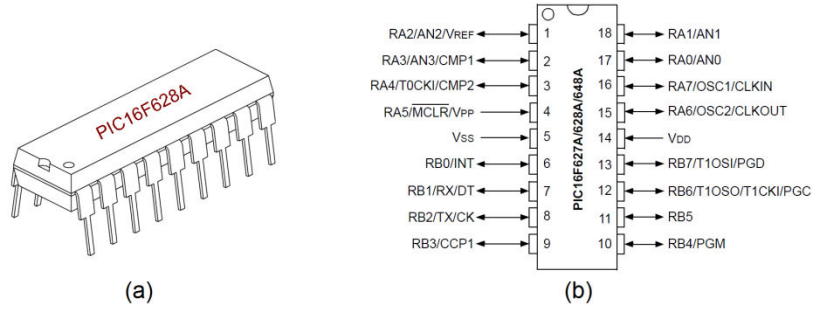
Tablo 3.2: ATmega 2560 mikrodenetleyici modülünün bazı özellikleri.

Mikrodenetleyici	<ul style="list-style-type: none">- 8 bit, Statik, RISC mimari- Power-on reset- Programlanabilen brown-out reset- 50’den fazla dâhili ve harici kesme kaynağı
Çalışma	<ul style="list-style-type: none">- Saat frekansı: 16 MHz- Çalışma gerilimi: 5V- Besleme giriş gerilimi: 7-12V
Giriş/Çıkış Pinleri	<ul style="list-style-type: none">- 70 adet sayısal giriş/çıkış pinleri- 15’i PWM çıkış pini- 16’sı analog giriş pini- Giriş/çıkış pini başına çekilen en yüksek akım 40 mA- Besleme çıkış pini 3,3 V (en fazla 50mA)
Bellek	<ul style="list-style-type: none">- 256 KB flaş program bellek (8 KB’ı önyükleyici için)- 8 KB SRAM- 4 KB EEPROM
Çevresel Birimler	<ul style="list-style-type: none">- 2 adet 8 bit zamanlayıcı- 4 adet 16 bit zamanlayıcı- Programlanabilen Watchdog zamanlayıcı- Gerçek zaman saati- 4 adet 8 bit PWM kanalları- 12 adet programlanabilir PWM kanalları- 4 adet programlanabilir USART- Master/slave SPI seri arayüz- 2-wire seri arayüz- Analog karşılaştırıcı- Programlanabilir pull-up dirençleri
Programlama	<ul style="list-style-type: none">- Devre üzeri önyükleyici ile programlama- JTAG arayüzü ile programlama ve hata ayıklama- Yazılım güvenliği için kod koruma



Şekil 3.6: Arduino Atmega 2560 gömülü mikrodnetleyici modülü.

Şekil 3.7’de Microchip firmasının üretmiş olduğu PIC16F628A mikrodnetleyicisi görülmektedir. PIC16F628A, küçük yapısı ve uygun fiyatı ile temel kontrol uygulamalarında oldukça tercih edilmektedir. Bu çalışmada PIC16F628A, KKM sensörlerinin frekansını ölçmek, frekans değerini ve DS18B20 sıcaklık sensörlerinden ölçülen sıcaklık değerini Arduino modülüne iletmek için kullanılmıştır. Kullanılan her mikrodnetleyicinin EEPROM hafızasına o mikrodnetleyiciye ait bir numara kaydedilmiştir.

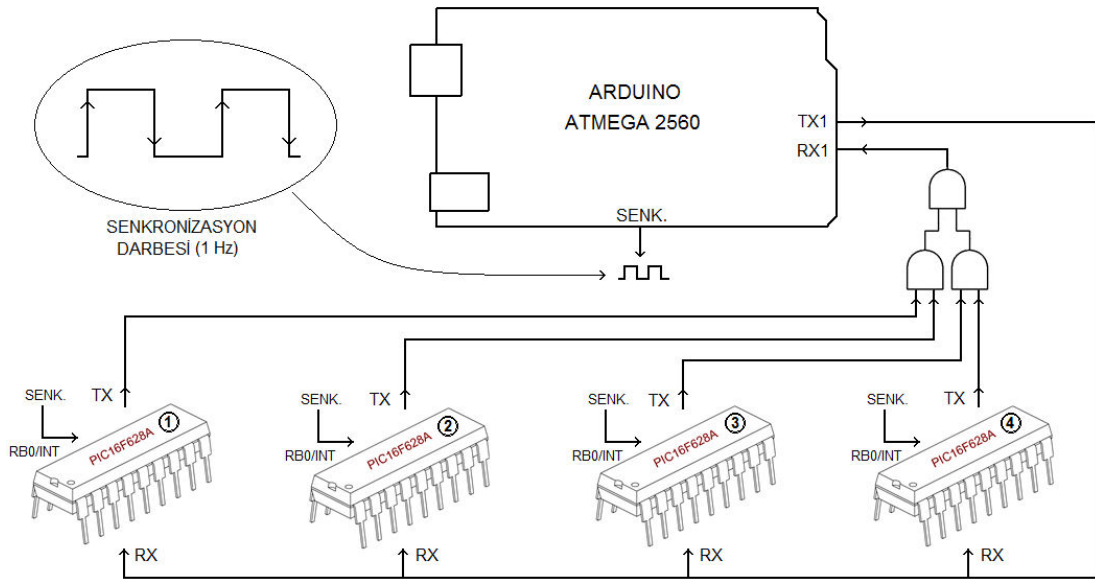


Şekil 3.7: PIC16F628A mikrodnetleyicisi. a) DIP kılıf tipi, b) Pin yapısı.

Şekil 3.7’de verilen PIC16F628A mikrodnetleyicisinin bazı özellikleri Tablo 3.3’de verilmiştir. Tasarımda Arduino, Şekil 3.8’de gösterildiği gibi PIC mikrodnetleyiciler ile EEPROM’a kaydedilmiş olan referans numarasını kullanarak seri port üzerinden iletişim kurmaktadır. Kurulan iletişim RS232 formatında ve 19200 baud hızında olup, çalışma hızı 20 MHz olan PIC kullanılması durumunda, bu hız 38400 baud oranına çıkarılabilir.

Tablo 3.3: PIC16F628A mikrodenetleyicisinin bazı özellikleri.

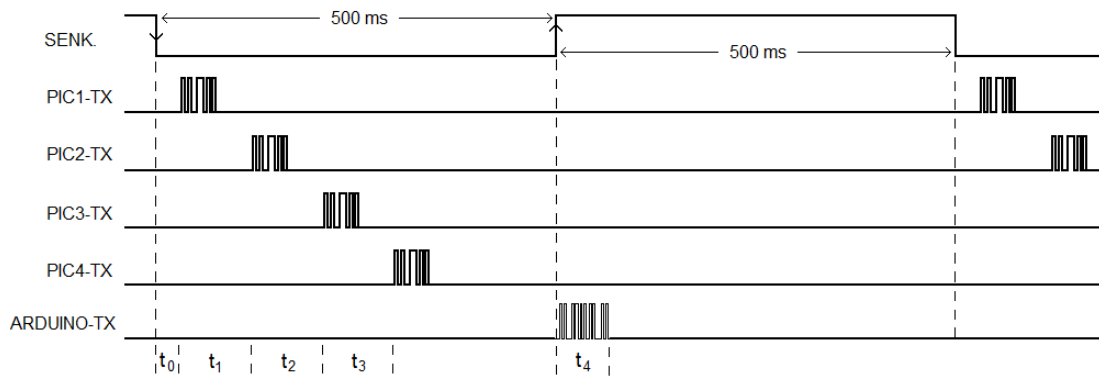
Mikrodenetleyici	<ul style="list-style-type: none">- 8 bit, statik, RISC mimari- Power-on reset, Brown-out reset- Power-up zamanlayıcı- 10 adet dâhili ve harici kesme kaynağı
Çalışma	<ul style="list-style-type: none">- Saat frekansı: DC-20 MHz- 6 farklı osilatör seçeneği- Çalışma gerilimi: 2-5,5V
Giriş/Çıkış Pinleri	<ul style="list-style-type: none">- 16 adet sayısal giriş/çıkış pinleri- Giriş/çıkış pini başına çekilen en yüksek akım 25 mA
Bellek	<ul style="list-style-type: none">- 2048 Byte flaş program bellek- 224 Byte RAM- 128 Byte EEPROM
Çevresel Birimler	<ul style="list-style-type: none">- 2x8 bit, 1x16 bit zamanlayıcı- Watchdog zamanlayıcı- 10 bit DGM birimi- Adreslenebilir USART- Analog karşılaştırıcı- Programlanabilir pull-up dirençleri
Programlama	<ul style="list-style-type: none">- Devre üzeri seri programlama- Yazılım güvenliği için kod koruma



Şekil 3.8: Arduino ile PIC'ler arasındaki RS232 seri iletişim bağlantısı.

Frekans ölçümünün PIC mikrodenetleyicinin içinde bulunan 16 bitlik Timer1 sayıcı birimi ile yapılması sağlanmıştır. Timer1 birimi PIC'in T1CKI pininden gelen darbeleri saymaktadır. Bu darbeler, "Osilatör Birimleri" başlığı altında bahsedilen harici veya dâhili osilatör biriminin çıkışlarından alınmaktadır. Frekans değerinin

tüm PIC'lerde doğru ölçülebilmesi için, Şekil 3.8'de gösterildiği gibi Arduino modülünden PIC'lerin RB0/INT kesme pinlerine bir senkronizasyon darbesi gönderilmektedir. Senkronizasyon darbesi Arduino'un kendi içindeki Timer1 birimiyle üretilen, çok hassas ve görev süresi %50 olan 1 Hz'lik bir sinyaldir. Şekil 3.9'da görüldüğü üzere tüm PIC mikrodenetleyiciler, bu senkronizasyon darbesinin düşen kenarında uyarılarak frekans sayma işlemine başlamaktadır. Her PIC bir saniye boyunca frekans saymaya devam etmekte, RB0/INT pininde oluşan yeni bir düşen kenar kesmesi geldiği anda frekansın o anki değerini geçici bir belleğe saklamakta ve frekans sayma işlemi yeniden başlatmaktadır. Bu işlemlerin akabinde, DS18B20'den Şekil 3.9'da gösterilen t_0 süresi boyunca sıcaklık verisini almaktadır. Düşen kenar darbesini algılayan ilk PIC geçici bellekte sakladığı frekans ve sıcaklık verisini seri porttan anında Arduino'ya göndermektedir. Diğer PIC'ler de Şekil 3.9'da gösterilen t_1 , t_2 ve t_3 süreleri boyunca 1 numaralı PIC'in ardından 85 ms arayla kendilerine ait frekans ve sıcaklık bilgilerini göndermektedir. Arduino tarafından oluşturulan 1 Hz'lik kare dalganın ilk periyodunda tüm PIC'ler verilerin tamamını göndermiş olması sağlanmaktadır. Senkronizasyon darbesinin yükselen kenar anında ise, Arduino aldığı bu verileri sırayla LCD ekranda göstermeye başlamakta ve hemen akabinde ya belleğe kaydetmekte ya da seri port üzerinden bilgisayara göndermektedir.



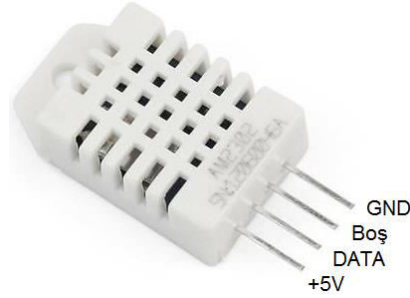
Şekil 3.9: Arduino ile PIC16F628A mikrodenetleyiciler arası seri iletişimin temsili gösterimi.

PIC mikrodenetleyiciler ölçüm yaptığı kanala ait durum bilgisini iki farklı renkte ışık veren LED'ler vasıtasıyla göstermektedir. Ölçülen frekans değeri tolerans değerinin altında veya üstünde olması durumunda LED ışığı kırmızıya dönmektedir.

KKM kristalinin kanal ile bağlantısında bir sorun olduğu da LED'in kırmızı ışık vermesi ile anlaşılmaktadır. LED'in yeşil olması KKM kristalinin ilgili kanala bağlandığını ve ölçümün sağlıklı yapıldığını göstermektedir.

3.1.3 Çevre Birimleri

Tasarımımızda, ortam sıcaklığı ve nemini algılayan DHT22 sensörü (Şekil 3.10), her bir ölçüm kanalına ait DS18B20 sıcaklık sensörleri (Şekil 3.11), ölçülen değerlerinin gösterildiği 4 satır ve 20 karakterlik bir LCD gösterge (Şekil 3.12) ve kontrol girişi için anahtarlı bir rotary enkoder (Şekil 3.13) kullanılmıştır. Yine tasarımımızda, KKM cihazının bilgisayardan bağımsız çalıştırılması durumu için verilerin anlık olarak kaydedilebileceği harici bellek birimi (Şekil 3.14) ve bilgisayar ile kablosuz iletişim sağlayan bluetooth modülü yer almaktadır (Şekil 3.15).



Şekil 3.10: DHT22 sıcaklık ve nem sensörü.

DHT22, kalibre edilmiş, sayısal çıkış veren sıcaklık ve nem algılayıcısı olup, uzun süreli çalışmalarda kararlı ve kısa tepki süresine sahiptir. Üzerindeki 8 bitlik mikrodenetleyici vasıtasıyla ölçüm sonuçlarını tek hat üzerinden sayısal veri olarak ilgili birime iletmektedir. İletilen veri 16 bitlik nem, 16 bitlik sıcaklık ve 8 bitlik doğrulama (checksum) değeri olmak üzere toplam 40 bitten oluşmaktadır. Bu veri bloğu hassas zamanlama gerektiren bir iletişim formatında aktarılmaktadır. DHT22 üretim esnasında belirlenen kalibrasyon değerlerine sahiptir ve bu değerler ROM bellekte kayıt altında tutulmaktadır. Sensör, sıcaklık ve nemi algılama sırasında bellekte saklı olan bu kalibrasyon değerlerine başvurmaktadır. DHT22 sensörü devrede kullanılırken çıkış (data) pinine 4.7 K-10 K arasında bir pull-up direnci bağlanır. Tablo 3.4'de DHT22 sensörüne ait bazı teknik özellikler verilmektedir.

Tablo 3.4: DHT22 sensörünün bazı teknik özellikleri.

Çalışma gerilimi	3,3 – 6V
Çıkış sinyali	Tek hat üzerinden sayısal iletişim
Algılama elemanı	Polimer kapasitör
Çalışma aralığı	Nem : 0-100 %RH Sıcaklık: -40 – 80 °C
Doğruluk	Nem : ± 2 %RH (en fazla ± 5 %RH) Sıcaklık: $< \pm 0,5$ °C
Çözünürlük veya hassasiyet	Nem : 0,1 %RH Sıcaklık: 0,1 °C
Tekrarlanabilirlik	Nem : ± 1 %RH Sıcaklık: $\pm 0,2$ °C
Nem histerezisi	$\pm 0,3$ %RH
Uzun Vadeli Kararlılık	$\pm 0,5$ %RH/yıl
Algılama süresi	Ortalama: 2s

DS18B20 one-wire protokolünü kullanan ve 12 bitlik bir entegre sıcaklık sensörüdür. İletişim için sadece tek pin kullanılması, düşük enerji tüketimi, yüksek çözünürlük ve doğruluğu ile birçok uygulamada tercih edilmektedir. DS18B20 sensörü sadece kendisine ait, üretim esnasında belirlenen ve ROM belleğinde saklı olan 64 bitlik bir koda (seri numarası) sahiptir. Bu sayede aynı hat üzerinde birden fazla sensör ile haberleşme yapmak mümkün olmaktadır. DS18B20 sensörünün içinde, sıcaklık değerini sayısal veriye dönüştüren ve bunu one-wire iletişim formatıyla dışarıya gönderen kontrol devresi yer almaktadır. Veri sayfalarında yer alan komut kodları kullanılarak mikrodenetleyicinin sensörle iletişim kurması sağlanmaktadır. DS18B20'ye ait bazı teknik özellikler Tablo 3.5'de verilmiştir. Tasarlanan KKM cihazında kullanılmakta olan sıcaklık sensörleri Şekil 3.11'de gösterilmiştir. DHT22 sensöründe olduğu gibi bu sensörün de veri iletişim pinine 4.7-10 K'luk pull-up direnci bağlanmıştır.

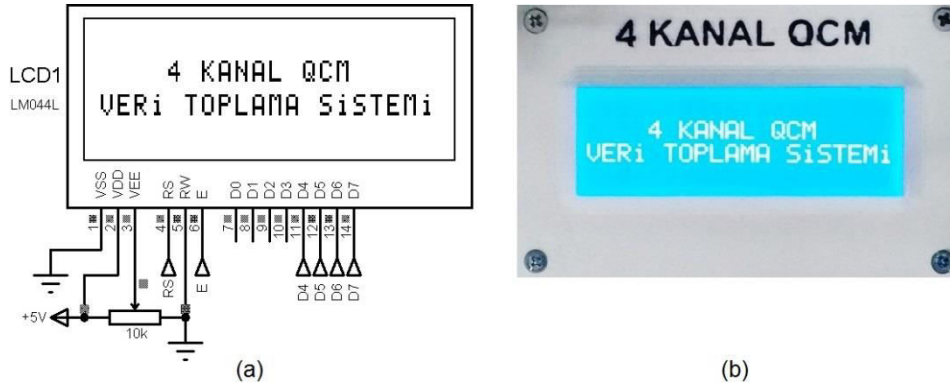
Tablo 3.5: DS18B20 sensörünün bazı teknik özellikleri.

Çalışma gerilimi	3 – 5,5V
Çıkış sinyali	1-wire protokolü
Çalışma aralığı	-55 – 125 °C
Doğruluk	0,5 °C (-10 – 85 °C arasında)
Çözünürlük veya hassasiyet	9 – 12 bit (0,5 – 0,0625°C)
Bellek	Kullanıcı tanımlı alarm ayarları
Algılama süresi	En fazla 750 ms



Şekil 3.11: a) Metal kılıf içine alınmış DS18B20 sensörleri, b) DS18B20'nin dış görünüşü.

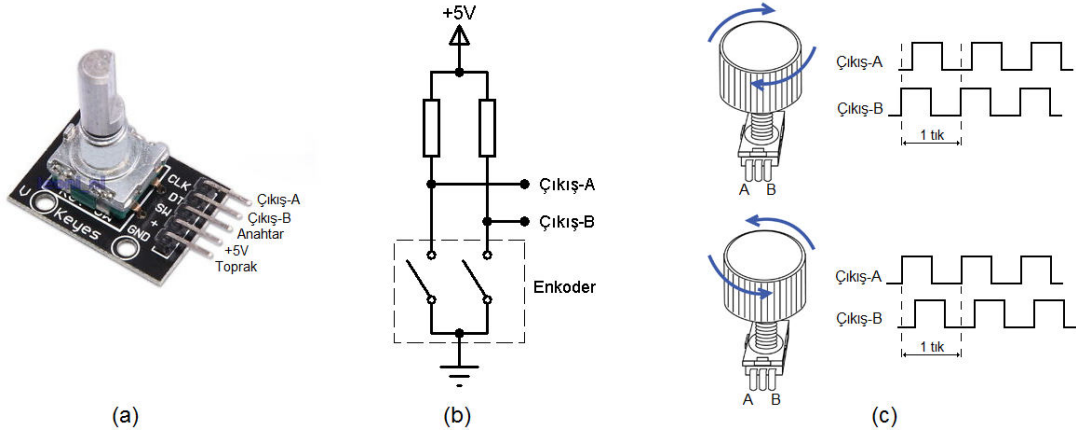
Tasarımda kullanılan LCD göstergenin Şekil 3.12'de gösterilen D0-D7 (8 bit) veri pinlerinin tamamı yerine son 4 pini (D4-D7) kullanılmıştır. Kontrast ayarı VEE pinine bağlanan 10 K Ω 'luk bir trimpot ile yapılmıştır. RS ve E pinlerinin her ikisi de kontrol pini olup, Arduino'un çıkış olarak belirlenmiş pinlerine bağlanmıştır. LCD'ye sadece veri gönderileceği için R/W (oku/yaz) pini toprağa bağlanmıştır. Tasarıma daha fonksiyonel uygulamalar için bir dokunmatik panel soketi opsiyonel olarak eklenmiştir.



Şekil 3.12: LCD gösterge. a) Pin yapısı, b) Cihaz üzerindeki görüntüsü.

Kontrol girişleri için kullanılan rotary enkoder biriminin genel görünümü Şekil 3.13a'da, devre yapısı Şekil 3.13b'de ve sağa/sola çevrilirken çıkışlarından alınan sinyal durumu Şekil 3.13c'de gösterilmiştir. Enkoderin A, B ve anahtar çıkışları Arduino'un giriş pinlerine bağlanmak suretiyle cihaz fonksiyonları kontrol edilmiştir. Rotary enkoder çıkışlarından elde edilen kare dalgaların faz farkından faydalanmak suretiyle LCD göstergede görülen menü seçenekleri arasında yukarı

aşağı doğru geçiş sağlanması gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca, istenilen seçenekte enkoder üzerine bastırıldığında devreye giren buton ile ekrandaki fonksiyon seçimi yapılmaktadır. Herhangi fonksiyonu iptal etmek için cihaz üzerindeki 'ESC' butonuna basılması yeterlidir.



Şekil 3.13: Rotary enkoder. a) Dış görünüşü, b) Devre yapısı, c) A ve B çıkışlarından elde edilen anahtarlama sinyalleri.

Tasarımda ölçüm verilerinin saklandığı SD bellek kart ve modülü Şekil 3.14'de gösterilmektedir. Bu kartların üzerinde belleğin mikrodenetleyici ile iletişim kurduğu MOSI, MISO, SCK ve CS pinleri Arduino modülünde de aynı isimlerle (CS için SS pini) yer alan birebir karşılıklarına bağlanmıştır. Bellek, FAT16 dosya sistemine göre en fazla 2GB'a kadar, FAT32 dosya sistemine göre 2GB'ın üstünde veri depolayabilme kapasitesine sahip olup, veriler belleğe bloklar halinde, saniye başına TXT dosya formatında kaydedilmektedir.



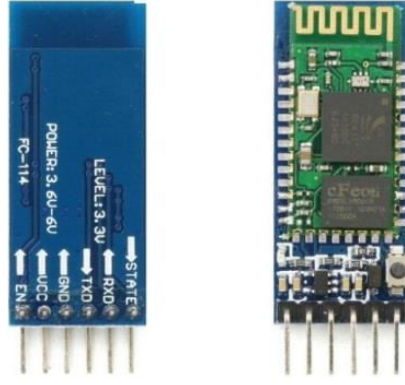
Şekil 3.14: SD bellek modülü ve kartı.

Ölçümler sonucu elde edilen veri blokları her bir kanala ait frekans ve sıcaklık bilgilerini, ortamın nem ve sıcaklığını, tolerans değerini ve PIC mikrodenetleyicilerin çalışma ayarları ile ilgili bilgileri içermektedir. Veri bloğunun formatı Tablo 3.6’da gösterilmiştir. Arduinoda toplanan verilerin onlu (desimal) formata göre elde edilen rakamlarından her biri string formatta bilgisayara gönderilmektedir. Örneğin sıcaklık değerinin 23.50 °C olduğu varsayılırsa bu veriyi oluşturan karakterlerden her biri bir byte olduğuna göre toplamda beş byte yer tutmaktadır. Ancak veriler belleğe kaydedilirken aralarına eklenen boşluk karakteri de altıncı byte’ı oluşturur. “pic_durum” verisi kanalların aktif/pasif durumları, cihaz ile bilgisayar arasındaki iletişim kanalı ve verilerin kayıt yeri bilgilerini içermektedir. “Tolerans” ile ölçülen frekans değerinin hangi sınırlar arasında olması gerektiği belirlenmekte olup, frekansın tolerans sınırlarını aşması durumunda, sistem hem cihaz hem de bilgisayar üzerinden görsel ve işitsel uyarı vermektedir.

Tablo 3.6: SD belleğe periyodik olarak kaydedilen veri bloğu formatı.

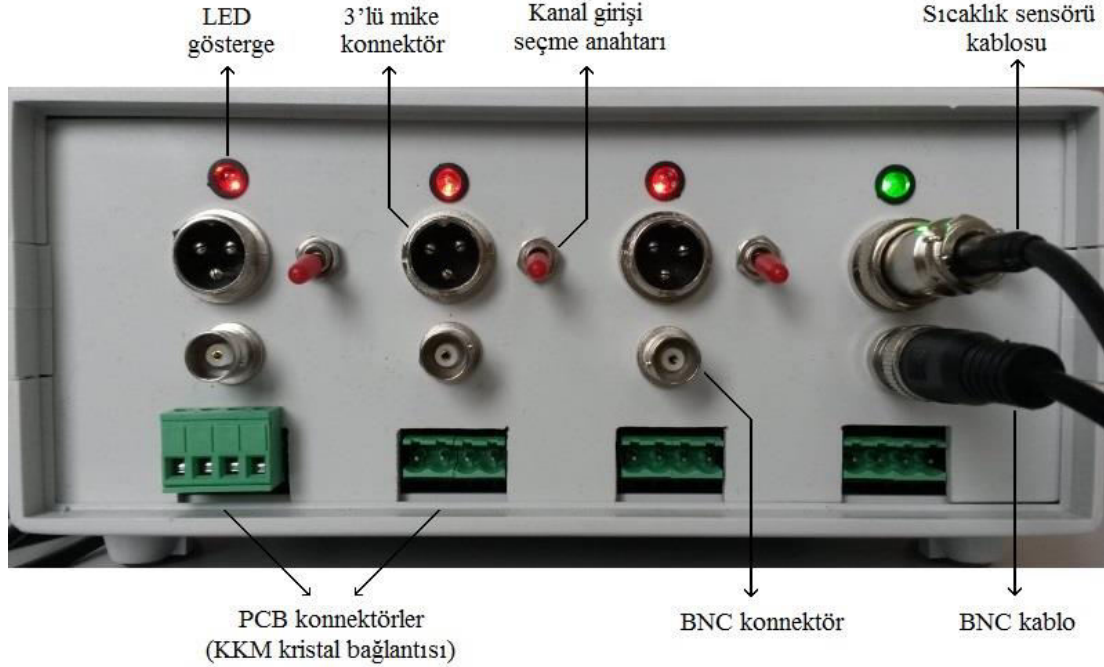
VERİ	PIC16F628A Çalışma Ayarları		Ortam Nemi ve Sıcaklığı		Kanal Frekans ve Sıcaklık Değerleri							
	Pic_durum	Tolerans	T	%RH	F1	T1	F2	T2	F3	T3	F4	T4
BYTE	4	4	6	6	9	6	9	6	9	6	9	6

Tek veri bloğu en fazla 80 byte’tan oluşmakta, belleğe 4 saat boyunca ortalama 1 MB’lık veri kaydedilebilmektedir. Veriler, kaydedildiği formatta, USB veya bluetooth üzerinden 115200 baud hızında bilgisayara aktarılmaktadır. Şekil 3.15’de KKM cihazında kullanılan bluetooth modülü gösterilmiş olup, modülün çalışma ayarları AT komutları vasıtasıyla bilgisayarın bluetooth portu üzerinden yapılmaktadır. Varsayılan iletişim hızı, modülün veri sayfalarında 38400 baud olarak verilmektedir. Sistemin 4 kanalından her saniyede ölçülen sıcaklık ve frekans değerlerinin bir an önce bilgisayara aktarılması veri kaybı ve ölçüm hatalarına sebep vermemek açısından önemli olduğundan, iletişimin yüksek hızda yapıldığı 115200 baud oranı tercih edilmiştir.

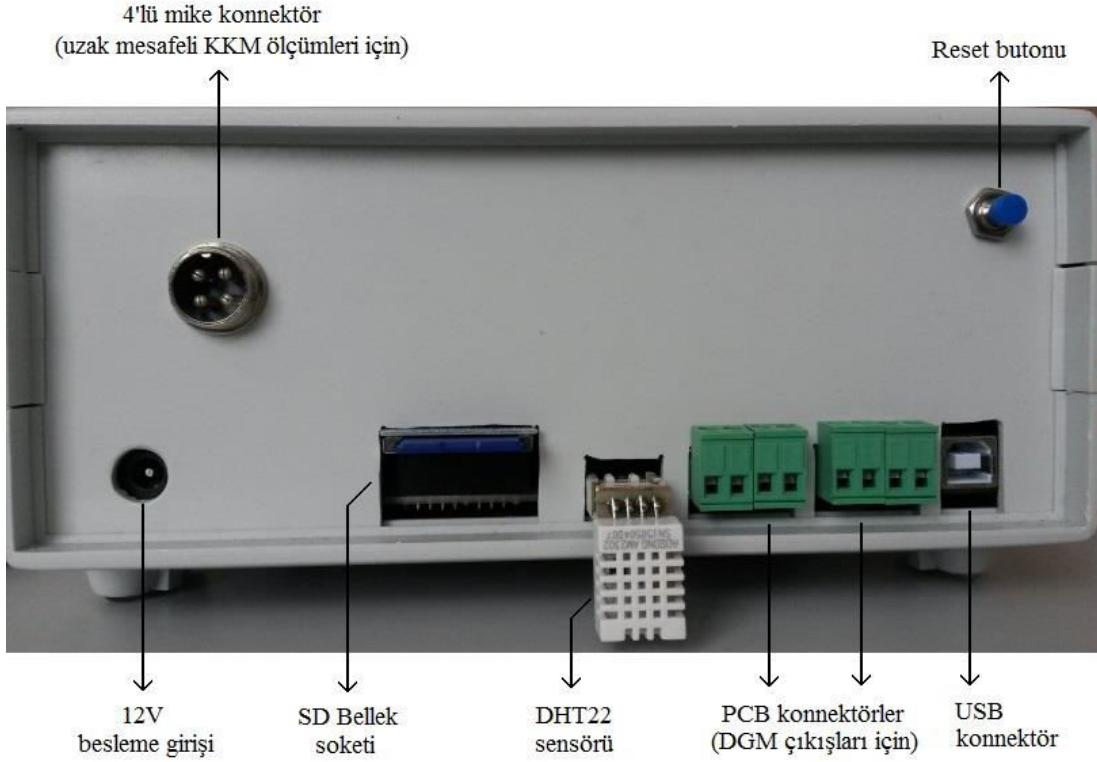


Şekil 3.15: HC-05 bluetooth modülünün arkadan ve önden görünümü.

KKM kristallerinden ölçülen yüksek frekanslı sinyallerin taşınmasında ve bağlantı noktalarından geçişinde sinyal zayıflaması ve bozulması meydana gelebilir. Bu olumsuzluğun en aza indirgenmesi için, kullanılan kablonun empedansı, konnektör tipi ve kalitesi önemli rol oynamaktadır. Bu çalışmada KKM sensörlerinin cihaza uzak mesafeli ölçümlerinde koaksiyel kablo kullanılmıştır. Çevre birimlerinin cihaza bağlantısında kullanılan konnektörler Şekil 3.16 ve 3.17’de gösterilmiştir.

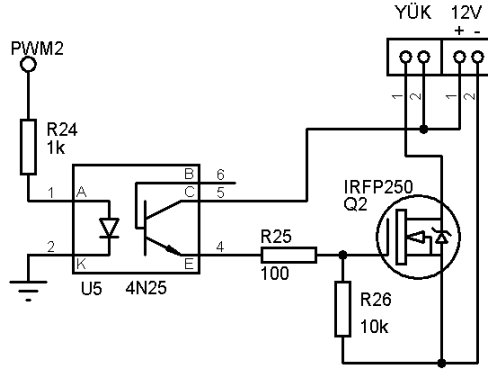


Şekil 3.16: Tasarlanan KKM ölçüm cihazının önden görünüşü.



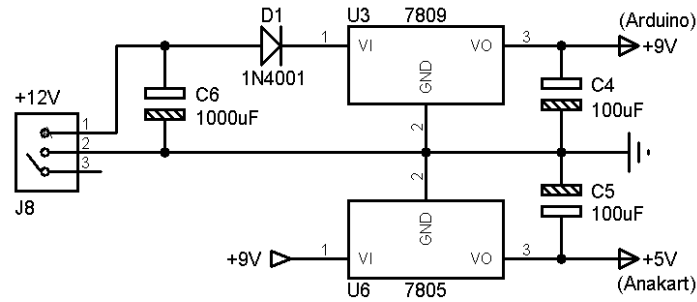
Şekil 3.17: Tasarlanan KKM ölçüm cihazının arkadan görünüşü.

Şekil 3.18’de gösterilen darbe genişlik modülatörü (DGM) çıkış kuvvetlendiricisi bir güç MOSFET’i ve bir opto-kuplörden oluşmaktadır. MOSFET’in çıkışlarına bağlanan yük küçük bir peristaltik pompa veya bir ısıtıcı olabilir. Yüksek akımla çalışan bu tip elemanların devre üzerinde oluşturduğu parazitik etkileri önlemek için, güç MOSFET’i bir opto-kuplör yardımıyla devreden elektriksel olarak yalıtılmıştır. Bununla birlikte MOSFET devreden bağımsız harici bir kaynak ile beslenmiştir. DGM çıkış kuvvetlendiricisi KKM sensörünün içinde bulunduğu ortamın sıcaklığının veya gaz/sıvı akış pompalarının hassas kontrolü için düşünülmüştür. Bu birim, Arduino’nun içinde bulunan DGM biriminden alınan düşük güçlü sinyallerin gücünü artırarak doğrusal bir güç kontrolü sağlamaktadır.



Şekil 3.18: Darbe genişlik modülatörü çıkış kuvvetlendiricisi.

KKM cihazının içindeki birimleri besleyen devrenin şematik gösterimi Şekil 3.19’da verilmiştir. Haricen kullanılan 12V’luk DC gerilim önce 7809 gerilim regülatörü vasıtasıyla 9 V’a düşürülmüş ve Arduino modülünün beslemesi sağlanmıştır. Elde edilen bu 9 V’luk gerilim 7805 gerilim regülatörü vasıtasıyla 5V’a düşürülerek diğer bütün birimlerin beslemesini sağlamak için kullanılmıştır. Tasarlanan KKM cihazı ile çok hassas frekans ölçümleri gerçekleştirileceği için, besleme geriliminin oldukça hassas bir şekilde regüle edilmesi ve dalgalanma faktörünün düşük olması gereklidir.

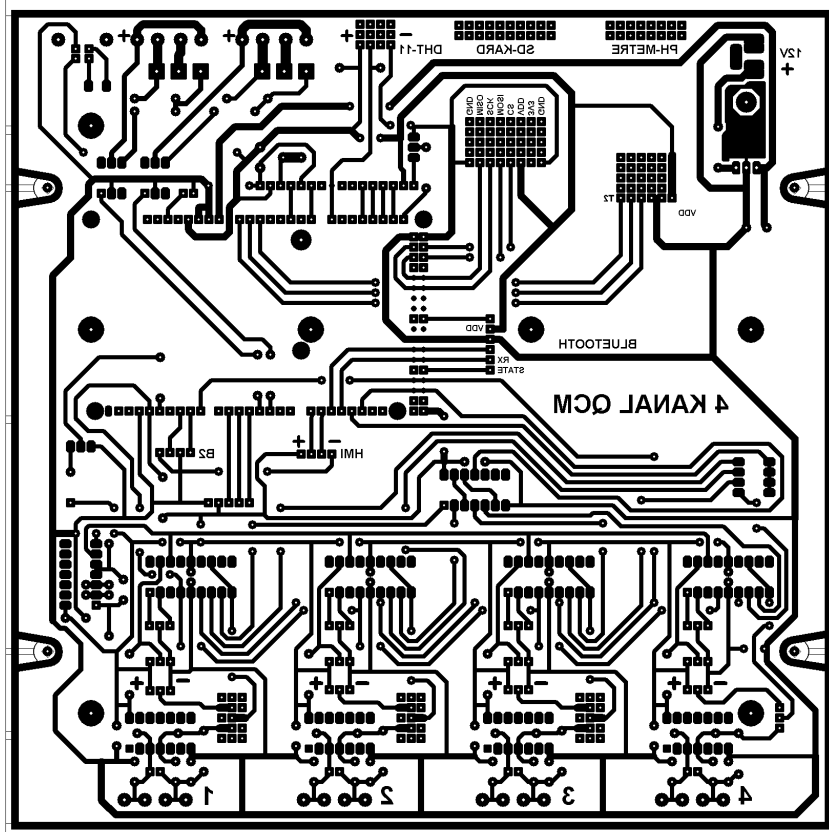


Şekil 3.19: KKM cihazının besleme birimi.

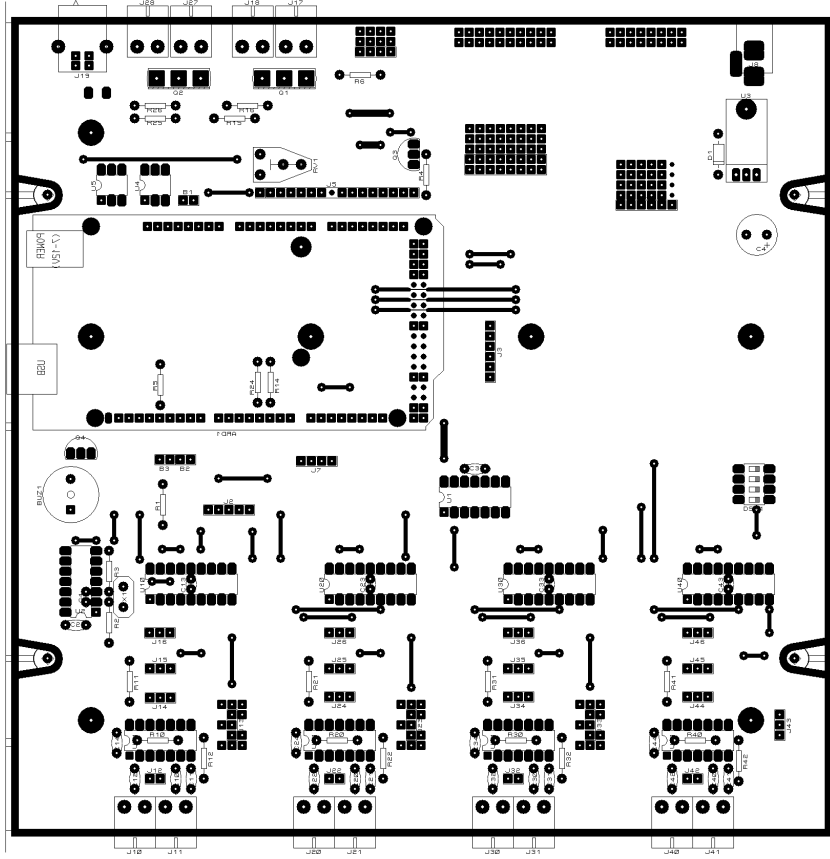
3.1.4 Elektronik Devre Kartı

Devre şeması çizim ve simülasyon programı Proteus ile tasarlanan elektronik devrelere ait baskı devre ve malzeme yerleşim şemaları sırasıyla Şekil 3.20, Şekil 3.21, Şekil 3.22 ve Şekil 3.23’de gösterilmiştir. Devre kartı, cihaz kutuları üreten Altinkaya firmasının DT-320 model numaralı laboratuvar kutusuna yerleştirilecek şekilde tasarlanmıştır. Yüksek frekanslı sinyal ölçümlerinin gerçekleştirildiği devre

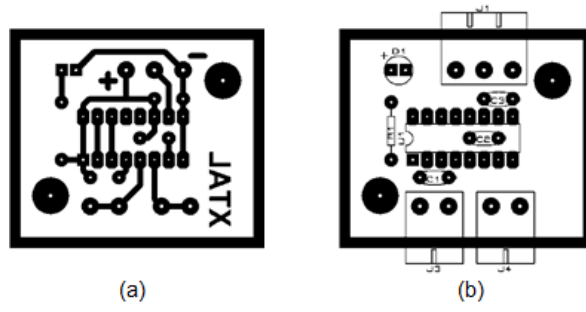
için topraklanmış metal kutu kullanılmasının daha uygun olacağı değerlendirilmiş olmakla birlikte, prototip devre için kullanılan plastik kutu tasarımda büyük kolaylık sağlamıştır. Devrenin yüzey montajlı devre elemanları ve çift yüzü bakırlı plaket kullanılarak daha küçük boyutlarda gerçekleştirilebilmesi mümkün olmakla birlikte, özellikle KKM kristal bağlantılarının yer aldığı konnektör karşılıklarının anakart ile uyumlu olması ve bu sayede uzun bağlantılardan sakınarak kristal kayıplarının en aza indirilmesi göz önünde bulundurularak mevcut tasarım düşünülmüştür.



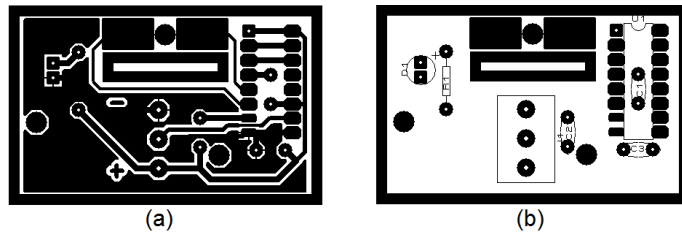
Şekil 3.20: Tasarlanan cihazın elektronik baskı devre şeması.



Şekil 3.21: Baskı devre malzeme yerleşim şeması.



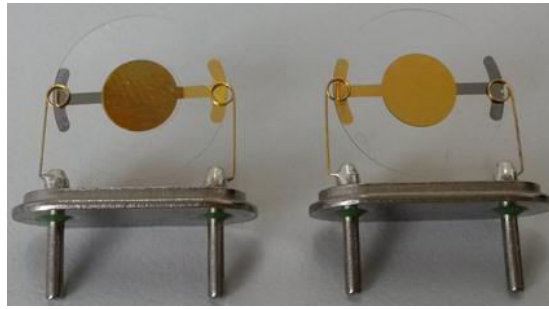
Şekil 3.22: a) Gaz ortamında kullanılan harici osilatör baskı devre şeması, b) Malzeme yerleşim şeması.



Şekil 3.23: a) Akışkan hücrede kullanılan harici osilatör baskı devre şeması, b) Malzeme yerleşim şeması.

3.1.5 KKM Kristal ve Aparatları

Şekil 3.24’de gösterildiği gibi KKM kristal, her iki yüzünde yaklaşık 150 nm kalınlığında metalik elektrotlara sahip çok ince (10 MHz için yaklaşık 0.17 mm) bir kuartz kristalden oluşmaktadır. Kristaller kristal tutucular vasıtasıyla KKM cihazına bağlanırlar. Sistemde kullanılan KKM kristalleri Novaetech SRL firmasının üretmiş olduğu AT-kesim kristaller olup, kristal yüzeyi düz ve parlatılmıştır. Osilatör devresine elektriksel bağlantısı kristal tutucu tarafından yapılan kristallerin bazı teknik özellikleri Tablo 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.24: NiO kaplı (solda) ve kaplamasız (sağda) kuartz kristaller.

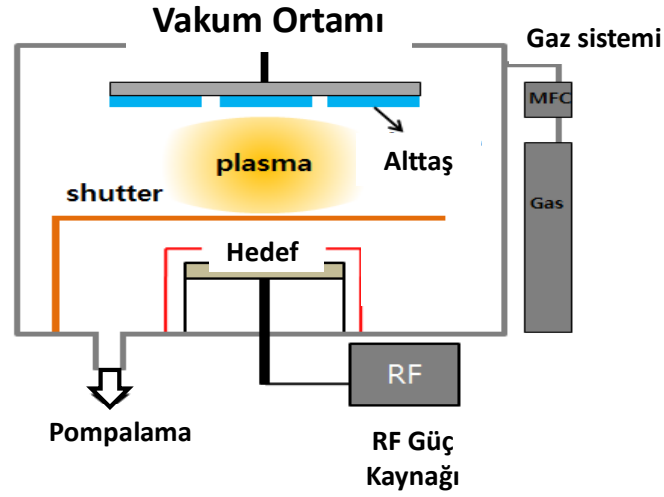
Tablo 3.7: KKM kristalinin teknik özellikleri.

Kuartz frekansı (f)	10 MHz
Kuartz yoğunluğu (ρ)	2.648 g/cm ³
Shear modülü (μ)	2.947x10 ¹¹ g/cm.s ²
Nominal hassasiyet	4.42 x 10 ⁻⁹ g/Hz.cm ²
Titreşim modu	AT-temel
Frekans toleransı (23°C’de)	± 20 KHz
Direnç	< 10 Ω
Elektrot kaplama	Au - Ti
Kristal Çapı	13.9 mm
Elektrot çapı	6 mm
Elektrot alanı	0.2826 cm ²

KKM sensörleri ile yapılan deneysel çalışmalar daha önce de belirtildiği gibi vakum, hava veya sıvı ortamlarında yapılabilir. Sensörün çeşitli sıvı veya gazlarla etkileşime girebilmesi için kapalı ve sızdırmaz düzenekler kullanılmaktadır.

Özellikle KKM sensörünün sıvı ile etkileşime girdiği çalışmalarda kristalin sadece bir yüzü sıvıyla temas halinde olması önem arz etmektedir. Aksi durumda kristalin her iki tarafındaki elektrotlar, sıvı üzerinden kısa devre olacağından istenen sonuç alınması mümkün olmamaktadır.

Siparişi yapılan KKM kristalinin bir yüzeyine Şekil 3.25’de gösterilen Fiziksel Buhar Depozisyonu (PVD) sistemi kullanılarak NiO kaplaması yapılmıştır.



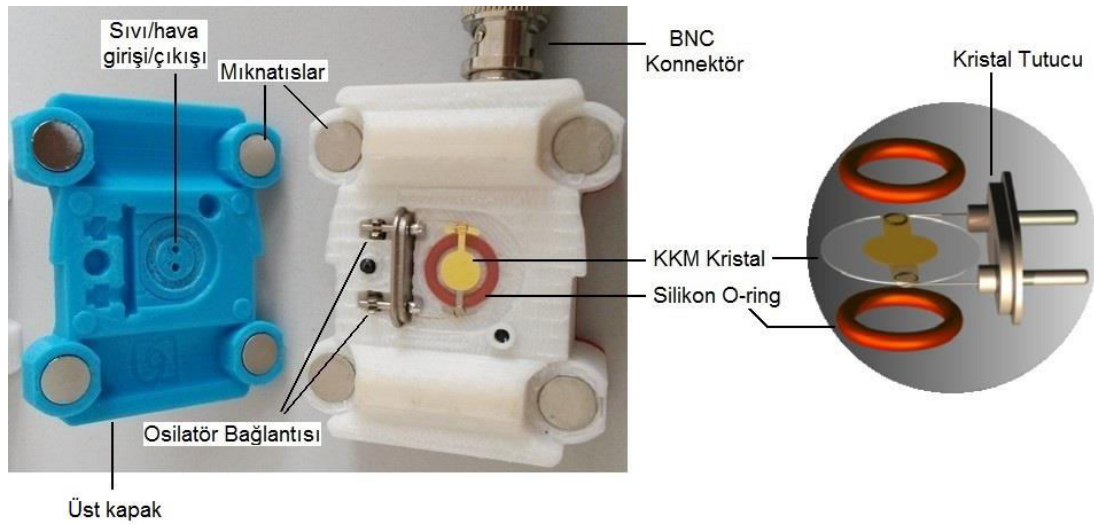
Şekil 3.25: Fiziksel Buhar Depozisyonu (PVD) sisteminin şematik gösterimi.

KKM kristali üzerine büyütme yapılmadan önce, sırasıyla 15 dk aseton, 15 dk ethanol, 15 dk ultra saf su ile ultrasonik banyo cihazında temizlendikten sonra 80 °C’de kurutulmuştur. Temizlenen KKM kristali sisteme yerleştirildikten sonra vakum işlemi başlatılmıştır. Vakum, belli bir değere ($3,4 \times 10^{-6}$ Torr) düştükten sonra ortama 30 sccm’lik (Standard Cubic Centimeters per Minute) Argon gazı verilmiştir. İşlem süresince çalışma basıncı 20 mTorr olarak ayarlanmış ve 120 W’lık bir RF güç uygulanmıştır. NiO hedef malzeme ile büyütme işlemi 1.5 saat sürmüştür.

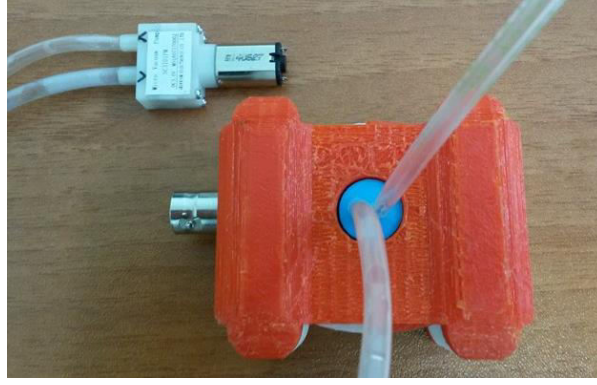
KKM sensörleri ile akışkanlar içinde ölçüm yapabilmek için kullanılan düzenekler genellikle bazı asit ve baz türlerine dayanıklı, mekanik dayanımı iyi olan polyamiddin, ABS (Akrilonitril Butadin Stiren) ve pleksiglas (Poli Metil Metakrilat) gibi çeşitli polimer malzemelerden üretilmektedir. Şekil 3.28’de üç boyutlu (3D) yazıcı ile imal edilen ve içine tasarlanan KKM sensörünün uygun bir şekilde yerleştirildiği düzenek gösterilmiştir. Düzenek, ticari adı ‘filament’ olarak

isimlendirilen PLA (poliaktik asit) maddesinden üretilmiştir. Sensor aparatlarının deneysel çalışmalarda kullanılan maddelerle (asit, baz, keton, alkol, vb.) etkileşime girip girmeyeceğinin bilinmesi önemlidir [132].

Şekil 3.26’da görüldüğü gibi KKM sensörünün her iki yüzeyine de silikon oring conta yerleştirilmiş olup, bu contalar hem hassas kristal parçasının kırılmaması hem de sızdırmazlık sağlaması için kullanılmıştır. Üst kapak kapatıldığı zaman sensörün bir yüzeyi üzerinde enjekte edilen sıvının toplanacağı ortalama 0,1 ml’lik küçük bir boşluk olup, ‘akışkan hücresi’ olarak isimlendirilmektedir ve bu boşluğa açılan küçük delikler vardır. Bu delikler hava veya sıvı giriş/çıkışı için kullanılmaktadır. Bir mikro şırınga veya peristaltik pompa (Şekil 3.27) yardımıyla akışkan hücresi içine sıvı enjekte edilebilir. Biriken sıvı sahip olduğu özellikler itibariyle KKM kristalinin osilasyon frekansını değiştirir. Bu değişim mikrodenetleyici tarafından algılanır ve gerekli birimlere iletilir. KKM frekans ölçümleri esnasında peristaltik pompa ile yapılan akış hızının 0,1ml/dk.’dan büyük olmaması önemlidir.



Şekil 3.26: KKM sensörü akışkan ölçüm düzeneği.



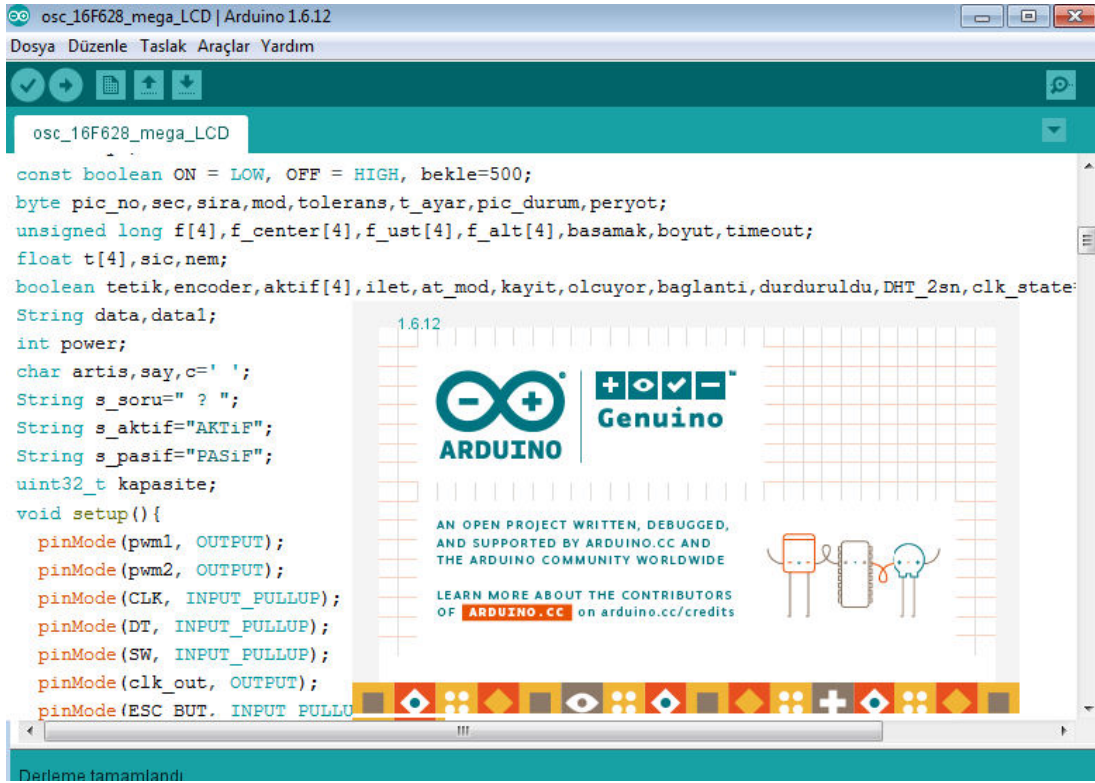
Şekil 3.27: Peristaltik pompa ve akışkan hücreye hortumla bağlantısı.

3.2 Kuartz Kristal Mikrobalans Sistemi Yazılımı

3.2.1 Mikrodenetleyici Yazılımları

KKM cihazında yer alan AVR ve PIC mikrodenetleyiciler için C tabanlı programlama arayüzleri kullanılmıştır. Şekil 3.28’de AVR mikrodenetleyicisini programlamak için kullanılan Arduino derleyicisi arayüzü ve geliştirilen yazılımdan bir görünüm verilmiştir. Arduino platformlarında bulunan AVR mikrodenetleyicilerin hafızasında önyükleyici program mevcut olduğu için, devrenin çalışması esnasında devre üzerinde programlanabilir. Böylece bilgisayarda geliştirilen program derlendikten sonra USB kablo vasıtasıyla Arduino’ya doğrudan yüklenebilir. Kullanılan Arduino derleyicisinin sürüm numarası 1.6.12 olup, bazı yardımcı program satırları aşağıda görüldüğü gibi, yanında yazan birimlerin kullanılabilmesi için programa dâhil edilmiştir.

```
#include <SPI.h>           // Seri iletişim birimlerini kullanmak için,  
#include <SD.h>           // SD bellek kartını kullanmak için,  
#include <LiquidCrystal.h> // LCD gösterge modülünü kullanmak için,  
#include <TimerOne.h>     // Timer1 birimini kullanmak için,  
#include <EEPROM.h>       // Eeprom birimini kullanmak için,  
#include <DHT.h>         // DHT sıcaklık ve nem sensörü için
```



Şekil 3.28: Arduino derleyicisi ile geliştirilen yazılımdan bir görünüm.

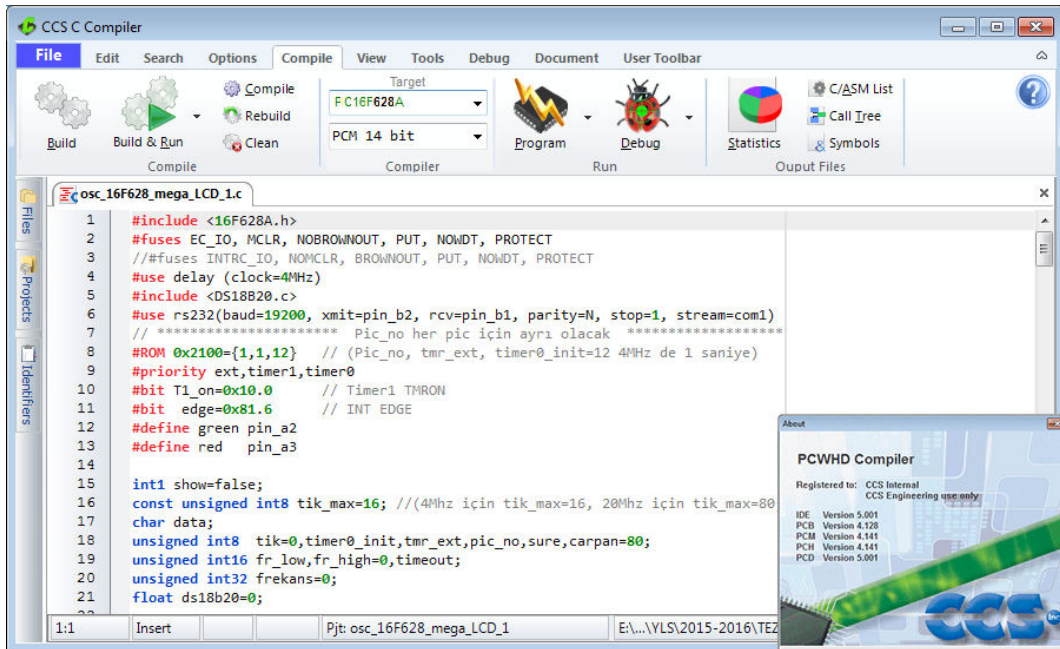
Arduino için tasarlanmış olan program, bellekte yaklaşık 26,7 KB'lık (toplam belleğin %10'u) yer kaplamakta ve kullanılan değişkenler için RAM bellekte 2,5 KB'lık yer ayrılmıştır. Tablo 3.8'de, programda kullanılan kontrol menüsü içinde yer alan seçeneklerin açıklamaları verilmiştir. Arduino'nun kullanılan giriş pinlerinin tamamı yazılım yoluyla pull-up yapılmıştır. Arduino, sistemin ana kontrolünü üstlendiği için 3 farklı iletişim (USART) portu kullanılmış olup, bu portlar yazılımda "Serial", "Serial1" ve "Serial2" şeklinde ifade edilmiş ve çevre birimleri ile RS232 formatında iletişim kurmak için kullanılmıştır. "Serial" portu USB vasıtasıyla, "Serial2" ise bluetooth vasıtasıyla bilgisayar ile iletişim sağlamak için kullanılmış olup, her iki portun iletişim hızı da 115200 baud'dur. "Serial1" portu ise PIC mikrodenetleyiciler ile 19200 baud hızında iletişimin sağlandığı porttur.

Tablo 3.8: Arduino ile LCD ekranda görülen kontrol menüsü.

1- Ölçüm Yap: Aktif olan kanallara ait sıcaklık ve KKM frekans değerleri bir saniyelik periyotlarla görüntülenir.	F1=24563531Hz 16.30° F2=17729976Hz 17.50° F3=15989685Hz 16.10° F4=10012713Hz 16.00°
2- Aktif Kanallar: İstenilen kanalın aktif veya pasif olmasını sağlar.	Kanal-1: PASİF Kanal-2: AKTİF Kanal-3: AKTİF Kanal-4: AKTİF >>>
3- Merkez Frekanslar: KKM kristallerinin temel frekans değerlerini hafızaya alır.	F1=24563533Hz F2=17729978Hz F3=15989687Hz F4=10012697Hz
4- Nem ve Sıcaklık: Ortam sıcaklık ve % nem değerini gösterir.	Sıcaklık: 19 °C Nem: 36 %Rh
5- Veri Kayıt Yeri: Ölçüm verilerinin aktarılacağı ortam belirlenir.	VERİ KAYIT YERİ 1-PC 2-SD BELLEK
6- Kayıt Aktar: SD bellekte kayıtlı olan veriler bilgisayara aktarılır.	BELLEK KAYDI BİLGİSAYARA AKTARILSIN MI?
7- Kayıt Sil: SD bellekte kayıtlı olan veriler silinir.	KAYITLAR BELLEKTEN KALICI OLARAK SİLİNSİN Mİ?
8- Frekans Toleransı: Ölçülen KKM frekans tolerans değeri ayarlanır.	FREKANS TOLERANSI % 10
9- İletişim Kanalı: Bilgisayar ile kurulacak iletişim kanalı seçilir.	İLETİŞİM KANALI 1-USB 2-Bluetooth
10- Bluetooth AT Mod: Bluetooth modülünün parametrik değerlerinin ayarlanması için kullanılır.	'AT' MOD AKTİF AKDUNA ALINDI. 'AT' MODUNDAN ÇIKM ÇIKMAK İÇİN 'ESC'

PIC mikrodenetleyiciler için Şekil 3.29'da arayüzü verilen CCS-C derleyici kullanılmıştır. PIC16F628A mikrodenetleyicilerin önyükleyici özelliği olmadığından dolayı, devre üzerinden sökülüp ayrı bir programlayıcı devre üzerinde programlanması sağlanmıştır. PIC16F628A'lar tasarımı tarafımızdan yapılan PIC programlayıcı devresi ve "Pickit2" programlayıcı arayüzü kullanılarak programlanmıştır. Tasarlanan program PIC16F628A'nın belleğinde toplam 1880

byte'lık yer tutmaktadır. PIC16F628A mikrodenetleyici tarafından ölçülen frekans değeri 1 saniyelik periyotlarla TX pininden (8 numaralı) RS232 formatında Arduino'ya gönderilmektedir. Çalışma frekansı 4 MHz olan PIC16F628A'nın en az hata oranıyla (%0.160) veri gönderebileceği en yüksek hız oranı (PIC16F628A mikrodenetleyicisinin teknik bilgilerine göre) 19200 baud'dur. Arduino'dan gelen senkronizasyon darbelerini algılamak için RB0/INT pini düşen kenar kesme işlemi için ayarlanmıştır. Bu senkronizasyon darbesi için alternatif olarak dâhili Timer0 zamanlayıcı birimi de kullanılabilir. Devredeki tüm PIC16F628A'ların reset pinleri (MCLR) birleştirilip Arduino'nun çıkış pinlerinden birine bağlanmıştır. Böylece PIC16F628A'ların hepsi aynı anda çalıştırılıp, aynı anda ölçüm yapmaya başlatılabilmesi sağlanmıştır [133].



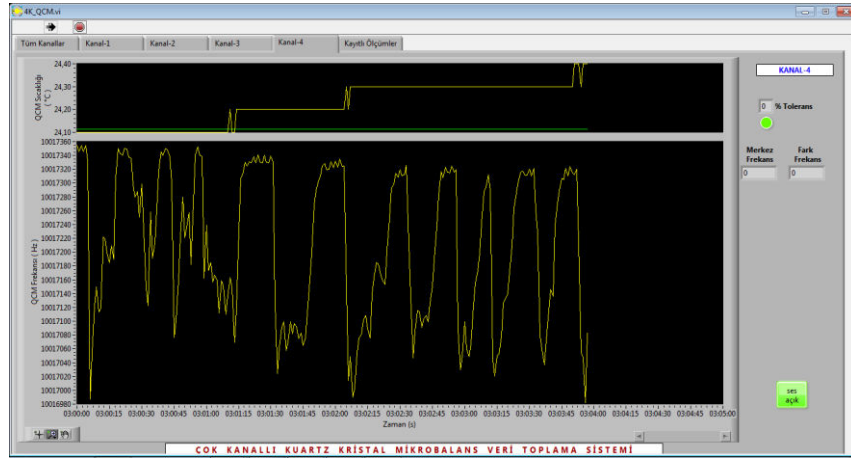
Şekil 3.29: CCS-C derleyicisi ile geliştirilen yazılımdan bir görünüm.

3.2.2 Bilgisayar Yazılımı

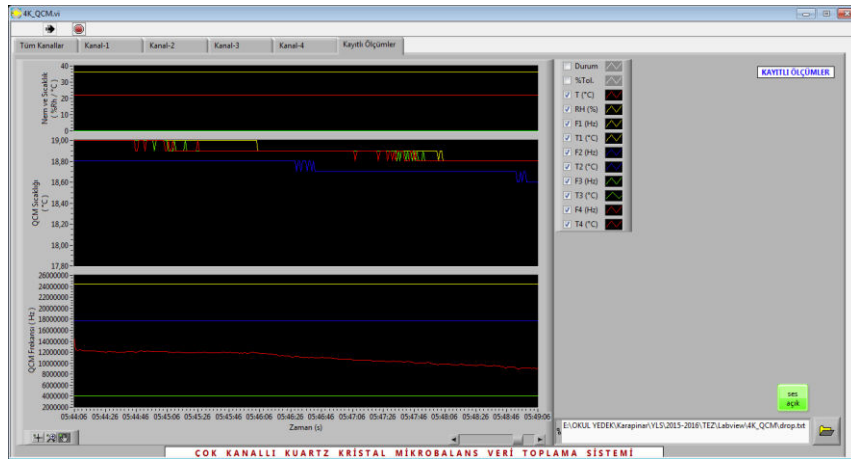
Bilgisayar arayüzü için geliştirilen program National Instruments firmasının geliştirdiği Labview (sürüm 2013) görsel programlama ile tasarlanmıştır. Labview'da, geleneksel metin tabanlı yazı dili kullanmak yerine akış şemalarıyla program tasarlanması gerçekleştirilir. Şekil 3.30'da sistem için tasarlanan programın blok çizelgesinden bir görünüm, Şekil 3.31'de Labview ile tasarlanan programın,



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.31: Labview ile tasarlanan programın, a) Tüm kanallar için, b) Tek kanal için, c) Kayıtlı ölçümler için ön panel görünüşleri.

Çok kanallı kuartz kristal mikrobalsans sistemine ait prototipi tamamlanmış ölçüm cihazının içyapısı Şekil 3.32 ve üstten görünümü Şekil 3.33’de gösterilmiştir. KKM kristalleri cihaza üç alternatif yolla bağlanabilmektedir. Bunlar, cihazın ön panelinde yer alan PCB ve BNC konnektörler (bkz. Şekil 3.16) ile arka tarafında yer alan 4’lü mike konnektörlerdir (bkz. Şekil 3.17). KKM kristallerinin ortam sıcaklığına uyum sağlaması ve kararlı osilasyon yapabilmesi için, cihaz ile birlikte bulunduğu ortamda sıcaklık değişimine maruz kalmadan 20-30 dk boyunca çalıştırılması, güvenilir ölçüm yapılabilmesi açısından önemlidir.



Şekil 3.32: KKM ölçüm cihazının içyapısı.



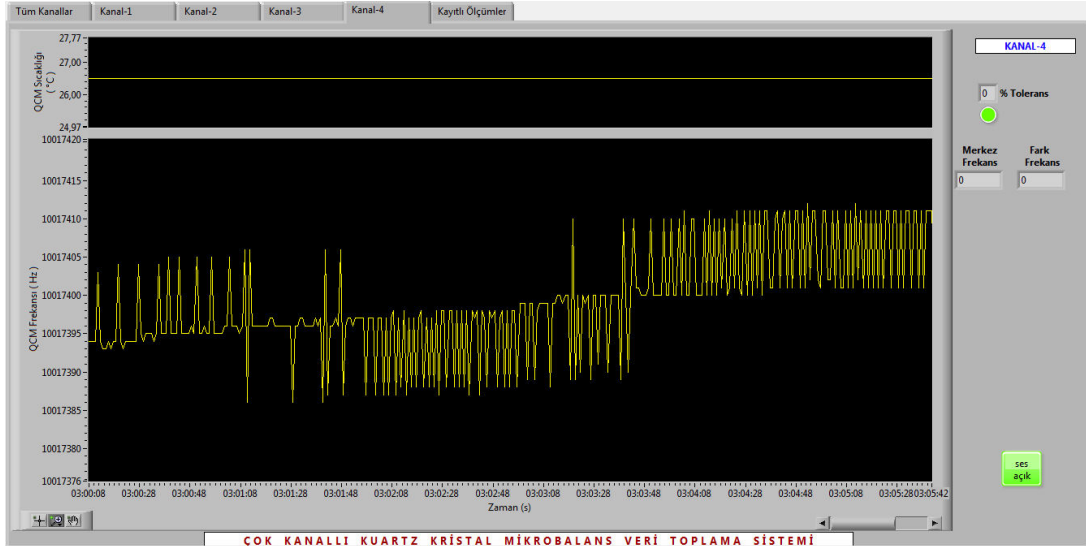
Şekil 3.33: KKM cihazının yardımcı aparatları ile birlikte üstten görünümü.

4. BULGULAR VE SONUÇLAR

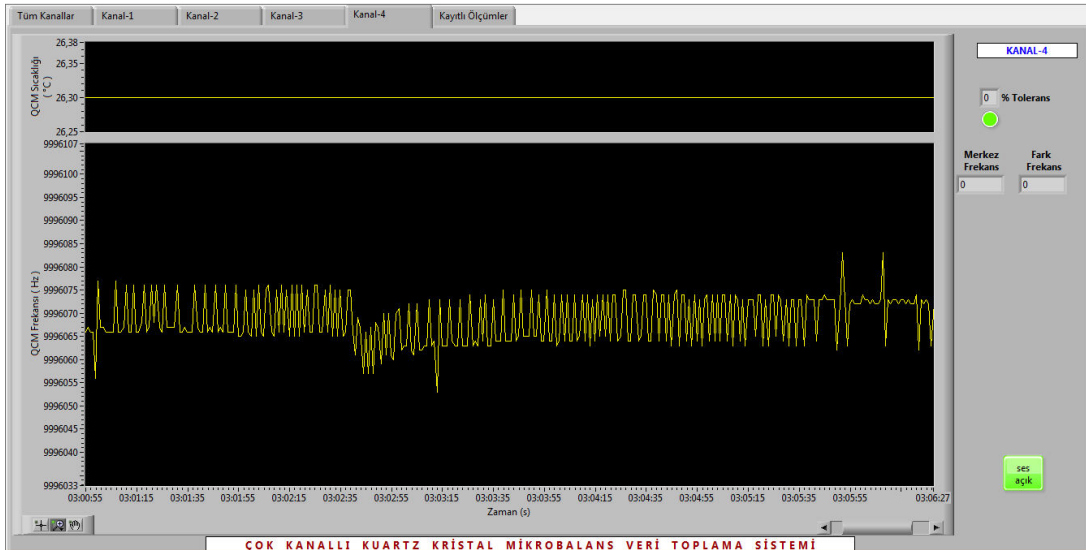
Bu çalışma sonucu tasarımı gerçekleştirilen 4 kanallı KKM veri toplama sistemi, tüm kanallara bağlı KKM kristallerinin (sensörlerin) frekanslarını ve kristallerin bulunduğu ortamın sıcaklığını her saniyede ölçebilmekte, ölçülen değerleri belleğine kaydedebilmekte veya bilgisayar ekranında grafiksel olarak gösterebilmektedir. Sistem tüm kanallardaki ölçümleri eşzamanlı yürüttüğü için veri kaybı söz konusu değildir. Özen ve diğ. [79] tarafından yürütülen benzer bir çalışmada her bir kanala ait ölçümlerin ayrı zamanlarda gerçekleştirilmesi nedeniyle ölçüm yapılmayan anlar için veri kaybı söz konusu olabilmektedir. Lu ve diğ. [78] tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada da, iki KKM kristali için tek osilatörün kullanıldığı tasarımlarında, ölçüm hassasiyeti yükseltilmesine rağmen, anahtarlama yapmak suretiyle ayrı zamanlarda gerçekleştirilen ölçümler nedeniyle, hem veri hem de zaman kaybı söz konusu olup, iki kristalin frekanslarının doğru olarak ölçülebilmesi anahtarlama zamanlamasının hassas olarak yapılmasına bağlıdır. Gerçekleştirilen bu tasarım ile yukarıdaki çalışmalarda belirtilen ve birer eksiklik olan veri kaybı ve zaman gecikmesi problemlerine çözüm getirilmiş olmakla birlikte, ortam sıcaklığı ve nem değerleri gibi ilave ölçümlerin eşzamanlı olarak alınarak kaydedilmesi gerçekleştirilmekte ve bu durum tasarımımıza özgünlük kazandırmaktadır. Tasarlanan sistemde, KKM sensörleri için 4 adet frekans sayıcı, 4 adet numune sıcaklığı ölçüm kanalı, 1 adet ortam nemi ve sıcaklığı ölçüm kanalı ve darbe genişlik modülasyonu (DGM) için 2 adet güç kontrol çıkışı mevcuttur. Tasarlanan sistem, donanım ve yazılım olarak iki temel kısımdan meydana gelmektedir. Donanım kısmı KKM cihazını oluşturan elektronik devre, osilatör birimleri, mikrodenetleyiciler, çevre birimleri ve sensör elemanlarını, yazılım kısmı ise mikrodenetleyiciler için geliştirilen kodları ve bilgisayar arayüzü için geliştirilen Labview görsel programlama şemalarını içermektedir. Mikrodenetleyici kodları Arduino C ve CCS-C programlama dillerinde geliştirilmiştir.

Tasarımımızda deneysel çalışmalar için kullanılan 10 MHz'lik KKM kristallerden birinin, üzerine NiO ince filmi kaplama işlemi gerçekleştirilmeden ve kaplama gerçekleştirildikten sonraki frekans değerleri tasarlanan sistem vasıtasıyla ölçülüp kayıt altına alınmıştır (Şekil 4.1). Frekans ölçümlerini teyit etmek

maksadıyla kaplama öncesi ve sonrasında KKM kristalinin frekansı, sayısal osiloskop ve frekans metre vasıtasıyla da ölçülmüştür. Her iki durumda da elde edilen frekans değerleri birbirleriyle oldukça benzerlik göstermiştir. KKM kristalinin frekans metre ve osiloskop ile NiO kaplama gerçekleştirilmeden önce elde edilen ölçümler Şekil 4.2’de, NiO kaplama gerçekleştirildikten sonraki ölçümler Şekil 4.3’de gösterilmiştir.

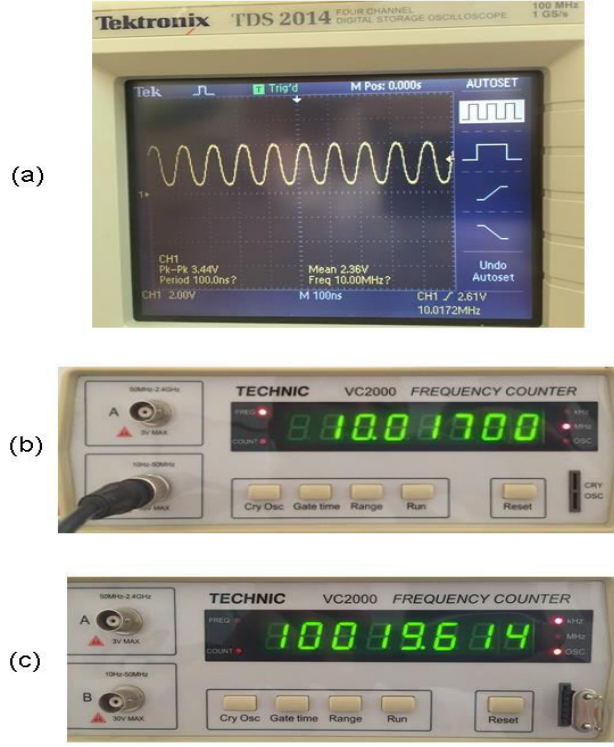


(a)

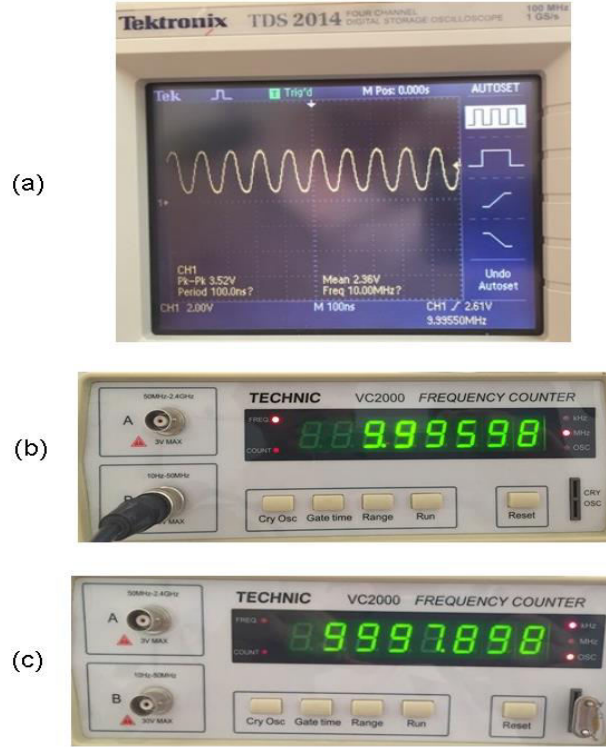


(b)

Şekil 4.1: KKM cihazı ile kaydedilen ölçümler. a) Kaplamasız kristal frekansı, b) NiO kaplı kristal frekansı.



Şekil 4.2: NiO kaplama yapılmadan önce alınan frekans görüntüleri, a) Osiloskop yardımıyla, b) Frekansmetre kablo yardımıyla, c) Frekansmetre soket yardımıyla.



Şekil 4.3: NiO kaplama yapıldıktan sonra alınan frekans görüntüleri, a) Osiloskop yardımıyla, b) Frekansmetre kablo yardımıyla, c) Frekansmetre soket yardımıyla.

Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 'de görülen frekans değerleri toplu olarak Tablo 4.1'de verilmiştir. 2'nci Bölümde (2.10) eşitliği ile verilen Sauerbrey bağıntısından kütle ifadesi çekilerek aşağıda verilen formül elde edilmiş olup, elde edilen frekans sonuçları ve kuartz kristalin Tablo 3.7'de verilen teknik verileri bu eşitlikte yerine yazılarak, kristal üzerine kaplanan film tabakasının kütlesi hassas bir şekilde hesaplanmıştır ve elde edilen kütle değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

$$\Delta m = \frac{A \cdot \sqrt{\rho_q \cdot \mu_q}}{-2 \cdot f_0^2 \cdot n} \cdot \Delta f \quad (4.1)$$

Tablo 4.1: KKM kristalinin farklı cihazlarla ölçülen frekans değerleri ve hesaplanan kütle değişim miktarları.

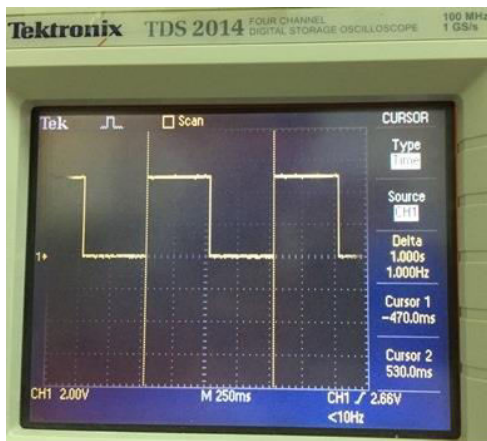
Ölçüm Cihazı	Kaplamasız kristalin frekansı (Hz)	NiO kaplamalı kristalin frekansı (Hz)	Kütle değişimi (µg)
KKM Cihazı	10017400	9996070	26,53
Osiloskop (Tektronix TDS2104)	10017200	9995500	26,99
Frekansmetre (Technic VC2000) (cihaz üzerinde ölçülen)	10019614	9997898	27,00
Frekansmetre (Technic VC2000) (osilatör çıkışında ölçülen)	10017000	9995980	26,15

KKM kristalinin kütlesi, üzerine NiO ince film büyüme işlemi gerçekleştirilmeden önce ve sonra hassas bir mikro terazi ile tartılmıştır. Elde edilen kütle değerlerinin büyüme öncesinde 0,0661 g ve sonrasında 0,0662 g olduğu ölçülmüştür. Kristalde meydana gelen toplam kütle farkı, sonuçlardan da anlaşılacağı üzere 100 µg olarak görülmektedir. Terazinin hassasiyeti göz önünde tutulursa bu değer 50-150 µg arasında bir değer olabileceği sonucuna varılmıştır.

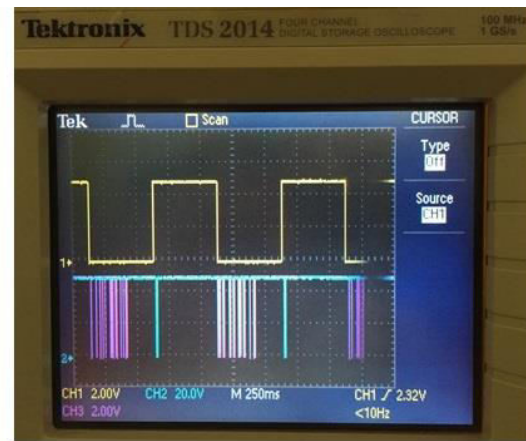
Tablo 4.1'e dikkatli olarak incelenecek olursa, hesaplanan kütle değerlerinin 26-27 µg arasında değiştiği görülmektedir. Ortaya çıkan küçük farkın, cihazların

kristale bağlantısında meydana gelen empedans farkından veya temas noktalarından kaynaklandığı düşünülmüştür. NiO kaplı kristalin film kütlesi mikro terazi ile 100 µg (50-150 µg) olarak bulunmuş, bu değer KKM cihazı, osiloskop ve frekansmetre kullanılması ile elde edilen kütle değerlerinden büyük olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak, mikro terazinin kristalin toplam kütesini ölçmesine karşılık, diğer ölçümlerde sadece elektrot alanı içinde kalan kütle miktarının dikkate alınması söylenebilir. Tablo 3.7’de görüleceği üzere, kristal çapı 13,9 mm, elektrot çapı ise 6 mm’dir. Dolayısıyla kristal yüzeyinin toplam alanı yaklaşık 150 mm² iken elektrot alanı ise 28,3 mm²’dir. NiO film tabakanın kristal yüzeyinin her noktasında düzgün kaplandığı varsayılmak kaydıyla, diğer tekniklerle elde edilen 26-27 µg olarak hesaplanmış olan kütle değeri, tüm kristal için genişletilecek olursa, yani elektrot alanının kristalin toplam yüzey alanına olan oranı kullanılırsa, ölçülen kütle gerçekte yaklaşık 140 µg olması beklenir.

Şekil 4.4a’da Arduino’nun Timer1 birimi ile elde edilen 1 Hz’lik kare dalga sinyal ve Şekil 4.4b’de Arduino ve PIC16F628A mikrodenetleyicilerinin RS232 iletişim sinyalleri gösterilmiştir. Şekil 4.4b’de kare dalga sinyalin düşen kenarlarından çok kısa bir süre sonra PIC16F628A mikrodenetleyicilerinin Arduino ile gerçekleştirdiği RS232 haberleşme sinyalleri, yükselen kenarından sonra ise Arduino’nun bilgisayar ile yaptığı haberleşme sinyalleri görülmektedir. Elde edilen bu sinyal görüntüleri Şekil 3.9’da teorik olarak gösterilen çizimleri teyit etmekte olup tasarlanan sistemin düzgün çalıştığını ve doğru sonuçlar verdiğini göstermektedir.



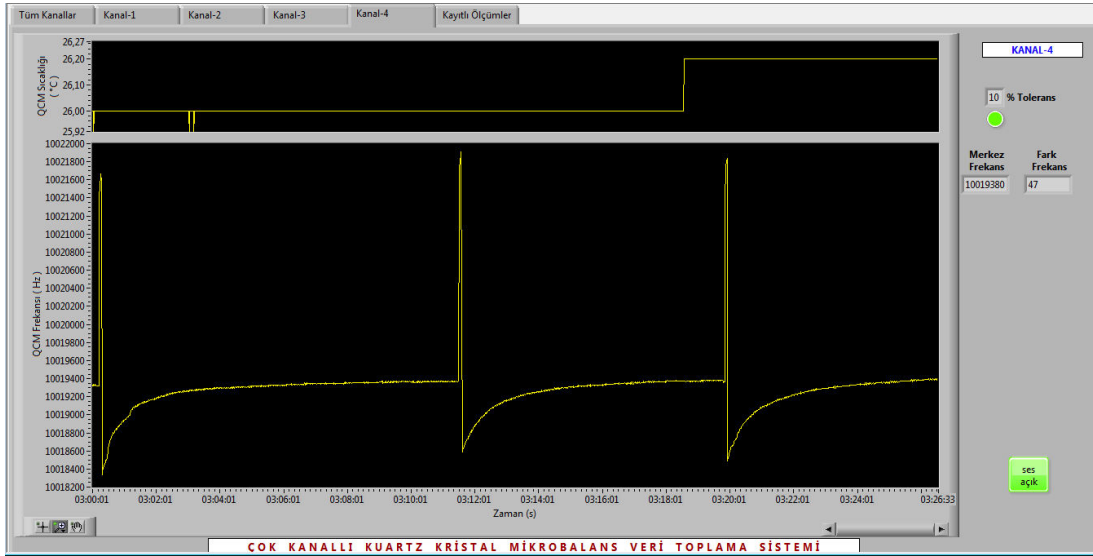
(a)



(b)

Şekil 4.4: a) Arduino’da elde edilen 1 Hz’lik kare dalga, b) Kare dalga ile birlikte RS232 sinyalleri (altta).

Şekil 4.5’de, üzerine mikro şırınga ile yaklaşık 0,2 µl kolonya damlatılan kristalin KKM cihazı ile kaydedilen frekans değişim grafiği gösterilmektedir. Kolonya damlasının mikro şırıngadan kristal yüzeyine ilk temas anında frekansta ani bir yükselme ve ardından düşme meydana gelmekte, sonrasında kristal yüzeyinden kolonyanın zamanla buharlaşması neticesinde frekansın eski değerine geldiği gözlenmiştir. Benzer bir deney de-iyonize su ile yapılmış ve Şekil 4.6’da verilen grafik elde edilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere, suyun buharlaşması kolonyaya göre daha uzun sürdüğü için, KKM kristalinin frekansının ilk değerine ulaşması daha fazla zaman almıştır. Gerçekleştirilen bu her iki ölçüm tasarlanan sistemin başarı ile çalıştığını bir kez daha göstermiştir. Sıvılarla yapılan testlerde kristal frekansındaki kararlılığın bozulduğu gözlenmiş olup, literatürde de benzer sonuçlar bildirilmiştir.



Şekil 4.5: Bir yüzeyine kolonya damlatılan KKM kristalinin frekans tepkisi.



Şekil 4.6: Bir yüzeyine de-iyonize su damlatılan KKM kristalinin frekans tepkisi.

Çalışmalarda çevre koşullarından (nem, sıcaklık, toz) kaynaklanabilecek ölçüm hataları söz konusu olabilir. Gerçeğe daha yakın hassas sonuçlar elde etmek için KKM kristallerinin frekans ölçümleri steril ve vakum ortamlarda yapılması önemlidir. Tasarlanan cihaz için çalışma frekansı 20 MHz olan 8 adet PIC16F628 mikrodenetleyici kullanılması durumunda, 1 saniyelik periyot içinde toplam 8 KKM kristalinin ölçümleri gerçekleştirilebilir. Tasarımı gerçekleştirilen ve çeşitli deneylerle test edilen Çok Kanallı KKM Veri Toplama Sistemine sıvı ölçümleri için yeni osilatör devresi tasarlanırsa, elde edilen sistem ile KKM sensörü araştırmalarında birçok deneysel çalışmanın gerçekleştirilebileceği düşünülebilir. İleri çalışmalarda cihaza eklenecek pH ölçüm devresi ile birlikte sıvı ortam ölçümlerinde pH parametresi de kayıt altına alınabileceği ve sistemde kullanılan Arduino modülü yerine Teensy 3.2 veya üst versiyonları kullanılarak daha çok kanallı ve daha hızlı ölçüm yapan bir sistemin geliştirilebileceği değerlendirilebilir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Schumacher, R., "The Quartz Microbalance: A Novel Approach to the In-Situ Investigation of Interfacial Phenomena at the Solid/Liquid Junction [New Analytical Methods (40)]", *Angewandte Chemie International Edition*, 29 (4), 329-343, (1990).
- [2] Gast, T., "Vacuum microbalances, their construction and characteristics", *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 7 (11), 865-875, (1974).
- [3] Gast, T., Brokate, T., Robens, E., Ali, Z., and Pavey, K., "Survey on mass determination systems: Part I. Fundamentals and history", *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 71 (1), 19-23, (2003).
- [4] Mecea, V. M., "From quartz crystal microbalance to fundamental principles of mass measurements", *Analytical letters*, 38 (5), 753-767, (2005).
- [5] Mecea, V. M., "Is quartz crystal microbalance really a mass sensor?", *Sensors and Actuators A: Physical*, 128 (2), 270-277, (2006).
- [6] Sauerbrey, G., "The use of quartz crystal oscillators for weighing thin layers and for microweighing applications", *Z. Phys.*, 155 (1), 206-222, (1959).
- [7] King, W. H., "The State of the Art in Piezoelectric Sensors", *25th Annual Symposium on Frequency Control*, 104-108, (1971).
- [8] Webber, L. M., Hlavay, J., and Guilbault, G. G., "Piezoelectric detectors for specific detection of environmental pollutants", *Microchimica Acta*, 69 (3), 351-358, (1978).
- [9] Kaushik, D. K., Chattopadhyaya, S. K., and Nath, N., "Thin film thickness monitoring using a doubly oscillating quartz crystal and measurement of growth rate", *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 14 (3), 345-348, (1981).
- [10] Kanazawa, K. K. and Gordon, J. G., "The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with liquid", *Analytica Chimica Acta*, 175 (1), 99-105, (1985).
- [11] Reed, C. E., Kanazawa, K. K., and Kaufman, J. H., "Physical description of a viscoelastically loaded AT-cut quartz resonator", *Journal of Applied Physics*, 68 (5), 1993-2001, (1990).

- [12] Davis, K. A. and Leary, T. R., "Continuous liquid-phase piezoelectric biosensor for kinetic immunoassays", *Analytical chemistry*, 61 (11), 1227-1230, (1989).
- [13] Kurosawa, S., Tawara, E., Kamo, N., and Kobatake, Y., "Oscillating frequency of piezoelectric quartz crystal in solutions", *Analytica Chimica Acta*, 230 (1), 41-49, (1990).
- [14] Shana, Z. A., Radtke, D. E., Kelkar, U. R., Josse, F., and Haworth, D. T., "Theory and application of a quartz resonator as a sensor for viscous liquids", *Analytica chimica acta*, 231 (1), 317-320, (1990).
- [15] Behling, C., Lucklum, R., and Hauptmann, P., "Possibilities and limitations in quantitative determination of polymer shear parameters by TSM resonators", *Sensors and Actuators A: Physical*, 61 (1), 260-266, (1997).
- [16] Behling, C., Lucklum, R., and Hauptmann, P., "The non-gravimetric quartz crystal resonator response and its application for determination of polymer shear modulus", *Measurement Science and Technology*, 9 (11), 1886-1893, (1998).
- [17] Lucklum, R., Behling, C., and Hauptmann, P., "Role of mass accumulation and viscoelastic film properties for the response of acoustic-wave-based chemical sensors", *Analytical Chemistry*, 71 (13), 2488-2496, (1999).
- [18] Thompson, M. and Hayward, G. L., "Mass response of the thickness-shear mode acoustic wave sensor in liquids as a central misleading dogma", *Frequency Control Symposium, 1997., Proceedings of the 1997 IEEE International*, 114-119, (1997).
- [19] Arnau, A., Jiménez, Y., and Sogorb, T., "Thickness-shear mode quartz crystal resonators in viscoelastic fluid media", *Journal of Applied Physics*, 88 (8), 4498-4506, (2000).
- [20] Lee, S. W., Hinsberg, W. D., and Kanazawa, K. K., "Determination of the viscoelastic properties of polymer films using a compensated phase-locked oscillator circuit", *Analytical chemistry*, 74 (1), 125-131, (2002).
- [21] Chagnard, C., Gilbert, P., Watkins, A. N., Beeler, T., and Paul, D. W., "An electronic oscillator with automatic gain control: EQCM applications", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 32 (2), 129-136, (1996).
- [22] Gabrielli, C. et al., "New frequency/voltage converters for ac-electrogravimetric measurements based on fast quartz crystal microbalance", *Review of Scientific Instruments*, 78 (7), p. 074103, (2007).

- [23] Hillman, A. R., "The EQCM: electrogravimetry with a light touch", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15 (7-8), 1647-1660, (2011).
- [24] O'sullivan, C. K. and Guilbault, G. G., "Commercial quartz crystal microbalances—theory and applications", *Biosensors and bioelectronics*, 14 (8), 663-670, (1999).
- [25] Janshoff, A., Galla, H. J., and Steinem, C., "Piezoelectric Mass-Sensing Devices as Biosensors—An Alternative to Optical Biosensors?", *Angewandte Chemie International Edition*, 39 (22), 4004-4032, (2000).
- [26] Wegener, J., Janshoff, A., and Steinem, C., "The quartz crystal microbalance as a novel means to study cell-substrate interactions in situ", *Cell biochemistry and biophysics*, 34 (1), 121-152, (2001).
- [27] Dickert, F. L., Lieberzeit, P., and Hayden, O., "Sensor strategies for microorganism detection—from physical principles to imprinting procedures", *Analytical and bioanalytical chemistry*, 377 (3), 540-549, (2003).
- [28] Camesano, T. A., Liu, Y., and Datta, M., "Measuring bacterial adhesion at environmental interfaces with single-cell and single-molecule techniques", *Advances in Water Resources*, 30 (6), 1470-1491, (2007).
- [29] Narbón, J. V. G., "Improved characterization systems for quartz crystal microbalance sensors: parallel capacitance compensation for variable damping conditions and integrated platform for high frequency sensors in high resolution applications", *Doktora Tezi, Valencia Politeknik Üniversitesi Elektronik Mühendisliği, Valencia*, (2016).
- [30] Arnau, A., "A review of interface electronic systems for AT-cut quartz crystal microbalance applications in liquids", *Sensors*, 8 (1), 370-411, (2008).
- [31] Cernosek, R. W., Martin, S. J., Hillman, A. R., and Bandey, H. L., "Comparison of lumped-element and transmission-line models for thickness-shear-mode quartz resonator sensors", *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 45 (5), 1399-1407, (1998).
- [32] Arnau, A., Jimenez, Y., and Sogorb, T., "An extended Butterworth Van Dyke model for quartz crystal microbalance applications in viscoelastic fluid media", *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 48 (5), 1367-1382, (2001).
- [33] Lucklum, R. and Hauptmann, P., "Thin film shear modulus determination with quartz crystal resonators: a review", *Frequency Control Symposium and PDA Exhibition, 2001. Proceedings of the 2001 IEEE International*, 408-418, (2001).

- [34] Vashist, S. K. and Vashist, P., "Recent advances in quartz crystal microbalance-based sensors", *Journal of Sensors*, 1-13, (2011).
- [35] Ni, R., Zhang, X. B., Liu, W., Shen, G. L., and Yu, R. Q., "Piezoelectric quartz crystal sensor array with optimized oscillator circuit for analysis of organic vapors mixtures", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 88 (2), 198-204, (2003).
- [36] Savkun, L. Z., Rudykh, I. A., Dryanov, A. N., and Ivashchenko, V. E., "Piezoelectric sorption hygrometers", *Measurement Techniques*, 25 (10), 853-855, (1982).
- [37] Yuan, Z. et al., "Enhanced humidity-sensing properties of novel graphene oxide/zinc oxide nanoparticles layered thin film QCM sensor", *Materials Letters*, 174 (1), 28-31, (2016).
- [38] Hamid, A. S., Holloway, A. F., Hassan, A., and Nabok A., "Investigation of Zinc phthalocyanine films for QCM sensing applications", *SENSORS, 2015 IEEE*, 1-4, (2015).
- [39] Çapan, R., Açıkbaz, Y., and Evyapan, M., "A study of Langmuir–Blodgett thin film for organic vapor detection", *Materials Letters*, 61 (2), 417-420, (2007).
- [40] Acikbas, Y., Erdogan, M., Capan, R., and Yukruk, F., "Fabrication of Langmuir–Blodgett thin film for organic vapor detection using a novel N, N'-dicyclohexyl-3, 4: 9, 10-perylenebis (dicarboximide)", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 200 (1), 61-68, (2014).
- [41] Acikbas, Y., Erdogan, M., Capan, R., and Yukruk, F., "Characterization and organic vapor sensing properties of Langmuir-Blodgett film using perylendiimide material", *Research On Engineering Structures and Materials*, 1 (2), 99-108, (2015).
- [42] Bruckenstein, S. and Shay, M., "Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution", *Electrochimica Acta*, 30 (10), 1295-1300, (1985).
- [43] Levi, M. D., Daikhin, L., Aurbach, D., and Presser, V., "Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring (EQCM-D) for in-situ studies of electrodes for supercapacitors and batteries: A mini-review", *Electrochemistry Communications*, 67 (1), 16-21, (2016).
- [44] Menon, A., Zhou, R., and Josse, F., "Coated-quartz crystal resonator (QCR) sensors for on-line detection of organic contaminants in water", *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 45 (5), 1416-1426, (1998).

- [45] Rodríguez-Pardo, L. et al., "Water uptake kinetics in anti-corrosion organic films with a high resolution microbalance oscillator sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 144 (2), 443-449, (2010).
- [46] Bustabad, E. A. et al., "Passive QCM sensor system for monitoring of water absorption and drying in Nafion® polymer membranes", *IECON 2010-36th Annual Conference on IEEE Industrial Electronics Society*, 1293-1297, (2010).
- [47] Gupta, V. K., Yola, M. L., and Atar, N., "A novel molecular imprinted nanosensor based quartz crystal microbalance for determination of kaempferol", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 194 (1), 79-85, (2014).
- [48] Montoya, A. et al., "A High Fundamental Frequency (HFF)-based QCM Immunosensor for Tuberculosis Detection", *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 17 (14), 1623-1630, (2017).
- [49] Sadık, E. Ş., Saraoğlu, H. M., Ebeoğlu, M. A., Gürol, İ., and Koçak, F. E., "Quartz Crystal Microbalance (QCM) Tabanlı Sensör ile Glikoz Seviyelerinin Ölçülmesi", *Tıp Teknolojileri Kongresi, TIPTEKNO'16*, 433-436, (2016).
- [50] Yu, G. Y., Hunt, W. D., Josowicz, M., and Janata, J., "Development of a magnetic quartz crystal microbalance", *Review of scientific instruments*, 78 (6), p. 065111, (2007).
- [51] Brink, S. A., "Bofors schnauzer-a biosensor for detection of explosives", *Detection of abandoned land mines*, 431 (1), 33-36, (1996).
- [52] Montmeat, P. et al., "Metalloporphyrins as sensing material for quartz-crystal microbalance nitroaromatics sensors", *IEEE Sensors Journal*, 5 (4), 610-615, (2005).
- [53] Fan, X. Z. et al., "Virus directed assembly of receptor peptides for explosive sensing", *Sensors, 2010 IEEE*, 2629-2633, (2010).
- [54] Tancharoen, C., Sukjee, W., Sangma, C., and Wangchareansak, T., "Molecularly Imprinted Polymer for explosive detection", *Defence Technology (ACDT), 2015 Asian Conference*, 171-174, (2015).
- [55] Zhang, C. and Feng, G., "Contributions of amplitude measurement in QCM sensors", *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 43 (5), 942-947, (1996).
- [56] Nakamoto, T., Nakamura, K., and Moriizumi, T., "Study of oscillator-circuit behavior for QCM gas sensor", *Ultrasonics Symposium, 1996. Proceedings., 1996 IEEE*, 351-354, (1996).

- [57] Lucklum, R. and Hauptmann, P., "The Δf - ΔR QCM technique: an approach to an advanced sensor signal interpretation", *Electrochimica Acta*, 45 (22), 3907-3916, (2000).
- [58] Rodriguez-Pardo, L. et al., "OptiMiller: A CAD tool for the design and optimization of Miller electronic oscillator circuits for QCM sensors", *Sensors, 2003. Proceedings of IEEE*, 534-538, (2003).
- [59] Rodriguez-Pardo, L., Fariña, J., Gabrielli, C., Perrot, H., and Brendel, R., "Methodology of design of electronic circuit oscillators for QCM sensors in liquid media", *Frequency Control Symposium and Exposition, 2004. Proceedings of the 2004 IEEE International*, 800-805, (2004).
- [60] Rodriguez-Pardo, L., Fariña J., Gabrielli, C., Perrot, H., and Brendel, R., "Design considerations of Miller oscillators for high-sensitivity QCM sensors in damping media", *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 54 (10), 1965-1976, (2007).
- [61] Rodriguez-Pardo, L., Cao-Paz, A., and Fariña, J., "Simultaneously measurement of frequency shift and series resistance changes of a quartz resonator using a miller QCM oscillator", *Sensors, 2011 IEEE*, 1054-1057, (2011).
- [62] Hauptmann, P., Borngraeber, R., Schroeder, J., and Auge J., "Application of novel sensor electronics for quartz resonators in artificial tongue", *Frequency Control Symposium and Exhibition, 2000. Proceedings of the 2000 IEEE/EIA International*, 100-105, (2000).
- [63] Zampetti, E. et al., "Use of a multiplexed oscillator in a miniaturized electronic nose based on a multichannel quartz crystal microbalance", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 131 (1), 159-166, (2008).
- [64] Ferrari, M. et al., "Combined measurements of acoustic and dielectric loading on cavitand-coated TSM quartz sensors with ACC oscillator for in-liquid chemical detection", *Sensors, 2004. Proceedings of IEEE*, 445-448, (2004).
- [65] Arnau, A., Garcia, J. V., Jimenez, Y., Ferrari, V., and Ferrari, M., "Improved electronic interfaces for heavy loaded at cut quartz crystal microbalance sensors", *Frequency Control Symposium, IEEE International*, 357-362, (2007).
- [66] Avramov, I. D., "A 0-phase circuit for QCM-based measurements in highly viscous liquid environments", *IEEE Sensors journal*, 5 (3), 425-432, (2005).
- [67] Itoh, A. and Ichihashi, M., "A frequency of the quartz crystal microbalance (QCM) that is not affected by the viscosity of a liquid", *Measurement Science and Technology*, 19 (7), p. 075205, (2008).

- [68] Wu, W., Greve, D. W., and Oppenheim, I. J., "Inductively coupled sensing using a quartz crystal microbalance", *Ultrasonics Symposium, 2008. IUS 2008*, 1018-1021, (2008).
- [69] Özmen, A., Tekce, F., Ebeoğlu, M. A., and Taşaltın, C., "Finding the composition of gas mixtures by a phthalocyanine-coated QCM sensor array and an artificial neural network", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 115 (1), 450-454, (2006).
- [70] Saraoğlu, H. M. and Çakmak, N., "Nefes Kokusundan Hastalık Tanısı için Nefes Neminin QCM Sensörlere Etkisinin Yapay Sinir Ağı ile İncelenmesi", *Akademik Bilişim*, 435-441, (2008).
- [71] Valdes, M. D., Villares, I., Farina, J., and Moure, M. J., "A FPGA-based frequency measurement system for high-accuracy QCM sensors", *Industrial Electronics, 2008. IECON 2008. 34th Annual Conference of IEEE* , 1707-1712, (2008).
- [72] Molanes R. F., Farina, J., and Rodriguez-Andina, J. J., "Field-Programmable System-on-Chip for high-accuracy frequency measurements in QCM sensors", *Industrial Electronics Society, IECON 2013-39th Annual Conference of the IEEE*, 2267-2272, (2013).
- [73] Koyama, M., Akaike, K., Aizawa, H., and Kurosawa, S., "Electronic circuit system of high sensitivity mass detection for QCM-biosensor", *Frequency Control Symposium and Exposition, 2004. Proceedings of the 2004 IEEE International*, 813-816, (2004).
- [74] García-Martinez, G. et al., "Design and implementation of a DNA biosensor based on a 50MHz QCM electronic oscillator circuit", *Industrial Electronics, 2009. IECON'09. 35th Annual Conference of IEEE*, 1829-1834, (2009).
- [75] Montagut, Y. et al., "A new QCM sensor characterization technique based on the phase/mass sensitivity concept", *Frequency Control and the European Frequency and Time Forum (FCS), 2011 Joint Conference of the IEEE International*, 1-4, (2011).
- [76] Jiang, H. and Bo, Y., "New design of double-core QCM system", *Microwave and Millimeter Wave Technology (ICMMT), 2010 International Conference*, 921-924, (2010).
- [77] Chang, S. C. et al., "Design of a signal processing circuit for quartz crystal microbalance biosensors", *IEEE 9th International Conference*, 180-183, (2011).

- [78] Lu, C. C., Wang, Y. C., and Chiu, H. W., "A differential frequency detector using single PLL for sensing a dual-channel quartz crystal microbalance in liquids", *Sensors, 2012 IEEE*, 1-4, (2012).
- [79] ÖZEN, P. and EBEOĞLU, M. A., "QCM Tabanlı Sıvı Ortam Algılama Sistemi Tasarımı", *ELECO Elektrik-Elektronik ve Bilgisayar Mühendisliği Sempozyumu*, 484-488, (2012).
- [80] Satoh, T., Ruslan, R. I., Gotoh, S., and Akitsu, T., "Double-resonance quartz crystal oscillator and excitation of a resonator immersed in liquid media", *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 58 (4), 788-797, (2011).
- [81] Songjerm, S. and Leelarasmee, E., "A variable negative resistance VCO suitable for measuring quartz crystal microbalance", *Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology (ECTI-CON), 2013 10th International Conference*, 1-4, (2013).
- [82] Addabbo, T. et al., "A DDS-based multi-harmonic frequency meter for QCM sensor applications", *Procedia Engineering*, 87 (1), 288-291, (2014).
- [83] Vazquez-Uzal, D. et al., "Frequency/voltage conversion circuit for alternating current electrogravimetry", *Electronics Letters*, 49 (17), 1064-1066, (2013).
- [84] Bouřa, A. and Kroutil, J., "Precise beat frequency evaluation circuit for multi-oscillators QCM gas detectors", *Advanced Semiconductor Devices & Microsystems (ASDAM), 10th International Conference*, 1-4, (2014).
- [85] "Quartz[online]", (15 Şubat 2017), <https://en.wikipedia.org/wiki/Quartz>, (2001).
- [86] "Crystal Structure [online]", (15 Şubat 2017), https://en.wikipedia.org/wiki/Crystal_structure, (2001).
- [87] Vig, J. R., "Quartz crystal resonators and oscillators", *US Army Communications-Electronics Command*, (2001).
- [88] Marx, K. A., "Quartz crystal microbalance: a useful tool for studying thin polymer films and complex biomolecular systems at the solution–surface interface", *Biomacromolecules*, 4 (5), 1099-1120, (2003).
- [89] Jauch Group, "Quartz Crystal Theory [online]", (15 Şubat 2017), http://www.jauchusa.com/us/frequency_control_components/getPrm/ank/Technical+Info/, (2017).

- [90] "Crystal Oscillator [online]", (15 Şubat 2017), https://en.wikipedia.org/wiki/Crystal_oscillator#Crystal_cuts, (2001).
- [91] "Piezoelectricity [online]", (17 Şubat 2017), <https://en.wikipedia.org/wiki/Piezoelectricity>, (2017).
- [92] Vig, J. R., "Introduction to Quartz Frequency Standards", *Research and Development Technical Report*, (1992).
- [93] Benes, E., Gröschl, M., Burger, W., and Schmid, M., "Sensors based on piezoelectric resonators", *Sensors and Actuators A: Physical*, 48 (1), 1-21, (1995).
- [94] Schnitzer, R., Reiter, C., Harms, K. C., Benes, E., and Groschlgröschl, M., "A general-purpose online measurement system for resonant BAW sensors", *IEEE Sensors Journal*, 6 (5), 1314-1322, (2006).
- [95] Rhea, R. W., *Oscillator design and computer simulation*, 2nd ed., Atlanta: Noble Publishing Corporation, (1995).
- [96] "Fundamentals of Quartz Oscillators", *Hewlett-Packard Application Note 200-2*, (1997).
- [97] Bible, S., "Crystal Oscillator Basics and Crystal Selection for rfPIC and PICmicro Devices", *Microchip Application Note AN826*, (2002).
- [98] Matthys, R. J., *Crystal oscillator circuits*, Malabar: Krieger Publishing, (1992).
- [99] Mecea, V. M., "Loaded vibrating quartz sensors", *Sensors and Actuators A: Physical*, 40 (1), 1-27, (1994).
- [100] Cooper, M. A. and Singleton, V. T., "A survey of the 2001 to 2005 quartz crystal microbalance biosensor literature: applications of acoustic physics to the analysis of biomolecular interactions", *Journal of Molecular Recognition*, 20 (3), 154-184, (2007).
- [101] Rodriguez-Pardo, L., Fariña, J., Gabrielli, C., Perrot, H., and Brendel, R., "Noise and resolution in 2 MHz, 6 MHz, 9 MHz and 27 MHz QCM sensors in liquid media", *Sensors, 2003. Proceedings of IEEE*, 1189-1193, (2003).
- [102] Quartzpro comp., "QCM Sensors [online]", (19 Şubat 2017), <http://www.quartzpro.com/category.html/qcm-sensors-2>, (2013).

- [103] Inficon Inc., "Research crystals [online]", (21 Şubat 2017), [http://products.inficon.com/en-us/nav-products/Product/Detail/P-ResearchCrystals?path=Products%2FQuartz MonitorCrystals](http://products.inficon.com/en-us/nav-products/Product/Detail/P-ResearchCrystals?path=Products%2FQuartz%2FMonitorCrystals), (2015).
- [104] Ferrari, M., Ferrari, V., and Kanazawa, K. K., "Dual-harmonic oscillator for quartz crystal resonator sensors", *Sensors and Actuators A: Physical*, 145 (1), 131-138, (2008).
- [105] Jimenez, Y., Fernández, R., Torres, R., and Arnau, A., "A contribution to solve the problem of coating properties extraction in quartz crystal microbalance applications", *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 53 (5), 1057-1072, (2006).
- [106] Calvo, E. J., Etchenique, R., Bartlett, P. N., Singhal, K., and Santamaria, C., "Quartz crystal impedance studies at 10 MHz of viscoelastic liquids and films", *Faraday Discussions*, 107 (1), 141-157, (1997).
- [107] Kankare, J., Loikas, K., and Salomäki, M., "Method for measuring the losses and loading of a quartz crystal microbalance", *Analytical chemistry*, 78 (6), 1875-1882, (2006).
- [108] Borngraber, R., Schroder, J., Lucklum, R., and Hauptmann R., "Is an oscillator-based measurement adequate in a liquid environment?", *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 49 (9), 1254-1259, (2002).
- [109] Ferrari, V., Marioli, D., and Taroni, A., "Improving the accuracy and operating range of quartz microbalance sensors by a purposely designed oscillator circuit", *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 50 (5), 1119-1122, (2001).
- [110] Biolin Scientific Holding AB., "Technology Note - The QCM-D Principle [online]", (18 Mart 2017) <http://www.biolinscientific.com/technology/qcm-d-technology/>, (2016).
- [111] Rodahl, M., Höök, F., and Kasemo, B., "QCM operation in liquids: an explanation of measured variations in frequency and Q factor with liquid conductivity", *Analytical Chemistry*, 68 (13), 2219-2227, (1996).
- [112] Ferrari, V., Marioli, D., and Taroni, A., "ACC oscillator for in-liquid quartz microbalance sensors", *Sensors, 2003. Proceedings of IEEE*, 849-854, (2003).
- [113] Yang, Z., Trahey, L., and Thackeray, M. M., "Quantitative Characterization of SEIs and Lithiation/Delithiation Processes in Electrolytes with Additives Using In Situ Electrochemical Quartz Crystal Microbalance-Dissipation (EQCM-D)", *Meeting Abstracts, The Electrochemical Society*, 263-263, (2014).

- [114] "High-Frequency Quartz Crystal Microbalance Sensors", *MS Tech Advanced Sensor Technologies Technical Datasheet*, (2015).
- [115] Karanfil, G., "Kafeik Asit için QCM Nanosensör Hazırlanması", *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya*, (2013).
- [116] Torres, R., "Instrumental techniques for improving the measurements based on Quartz Crystal Microbalances", *Doktora Tezi, Valencia Politeknik Üniversitesi Elektronik Mühendisliği, Valencia*, (2007).
- [117] Şeker, Ş., "Memeli Hücrelerinin Farklı Substrat Yüzeyler Üzerine Adezyonunun Kuartz Kristal Mikrobaleans Sistemi İle Eş-Zamanlı Belirlenmesi", *Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Ankara*, (2011).
- [118] Şeker, S., Arslan, Y. E., and Elçin, Y. M., "Electrospun nanofibrous PLGA/fullerene-C60 coated quartz crystal microbalance for real-time gluconic acid monitoring", *IEEE Sensors Journal*, 10 (8), 1342-1348, (2010).
- [119] MS Tech. Ltd., "MS Food Safety - Technical Datasheet [online]", (21 Mart 2017), <http://www.ms-technologies.com/products/foodsense/>, (2016).
- [120] Rodriguez-Pardo, L., Fariña, J., Gabrielli, C., Perrot, H., and Brendel, R., "Resolution in quartz crystal oscillator circuits for high sensitivity microbalance sensors in damping media", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 103 (1), 318-324, (2004).
- [121] Rodriguez-Pardo, L., Rodríguez, J. F., Gabrielli, C., Perrot, H., and Brendel, R., "Sensitivity, noise, and resolution in QCM sensors in liquid media", *IEEE Sensors Journal*, 5 (6), 1251-1257, (2005).
- [122] Rodriguez-Pardo, L., Rodríguez, J. F., Gabrielli, C., Perrot, H., and Brendel, R., "TSM-AW sensors based on Miller XCOs for microgravimetric measurements in liquid media", *IEEE Transactions on instrumentation and measurement*, 57 (10), 2309-2319, (2008).
- [123] Arnau, A., *Piezoelectric transducers and applications*, Newyork: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, (2004).
- [124] Benjaminson, A., "Balanced feedback oscillators," U.S. Patent No. 4,661,785, Nisan 28, 1987.
- [125] Wessendorf, K. O., "The lever oscillator for use in high resistance resonator applications", *Frequency Control Symposium, 1993. 47th., Proceedings of the 1993 IEEE International*, 711-717, (1993).

- [126] Wessendorf, K. O., "The active-bridge oscillator", *Frequency Control Symposium, 1998. Proceedings of the 1998 IEEE International*, 361-369, (1998).
- [127] Wessendorf, K. O., "The active-bridge oscillator for use with liquid loaded QCM sensors", *Frequency Control Symposium and PDA Exhibition, 2001. Proceedings of the 2001 IEEE International*, 400-407, (2001).
- [128] Benes, E. et al., "Solving the cable problem between crystal sensor and electronics by use of a balanced bridge oscillator circuit", *Frequency and Time Forum, 1999 and the IEEE International Frequency Control Symposium, 1999., Proceedings of the 1999 Joint Meeting of the European*, 1023-1026, (1999).
- [129] Nakamoto, T. and Kobayashi, T., "Development of circuit for measuring both Q variation and resonant frequency shift of quartz crystal microbalance", *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 41 (6), 806-811, (1994).
- [130] Jakoby, B., Art, G., and Bastemeijer, J., "Novel analog readout electronics for microacoustic thickness shear-mode sensors", *IEEE Sensors Journal*, 5 (5), 1106-1111, (2005).
- [131] Aleaf, A., "A Study of the Crystal Oscillator for CMOS-COPS", *National Semiconductor Application Note 400*, (1986).
- [132] Novaetech S.r.l., "Frequently asked questions [online]", (15 Mart 2017) <http://www.openqcm.com/faq>, (2014).
- [133] Microchip Technology Inc., "PIC16F627A/628A/648A", *Microchip Data Sheet*, (2007).