

Introduction à la microbalance à quartz : aspects théoriques et expérimentaux

par **Jean-Michel FRIEDT**
IMEC - 3001 Leuven - Belgique
friedj@imec.be

RÉSUMÉ

Nous proposons ici une introduction à la microbalance à quartz. Il s'agit d'une méthode de mesure originellement développée pour mesurer de très petites masses, de l'ordre de quelques nanogrammes à quelques microgrammes. Le principe de mesure est basé sur une variation de fréquence de résonance d'une fine lame de quartz. Après une introduction aux phénomènes physiques mis en jeux et à l'instrumentation de mesure nécessaire à l'observation de la variation de masse, nous présentons un montage simple permettant à moindre coût d'observer et de mesurer la masse de cuivre de l'ordre de quelques centaines de nanogrammes obtenue par électrodéposition.

1. INTRODUCTION

Les résonateurs à quartz sont présents dans de nombreux instruments électroniques autour de nous. Tous les circuits qui nécessitent une référence de fréquence précise contiennent un quartz, qui se présente sous la forme d'un petit boîtier métallique argenté. Un rapide coup d'œil à une carte mère de PC permet d'identifier jusqu'à huit oscillateurs contrôlant diverses fonctions (base de temps de la carte vidéo, de la communication asynchrone RS232, du processeur, de l'horloge interne, ...).

Nous proposons ici de découvrir le principe de fonctionnement du résonateur à quartz, de réaliser l'électronique nécessaire pour obtenir un oscillateur, et d'étudier son utilisation comme capteur gravimétrique au moyen d'un montage simple permettant l'électrodéposition de cuivre sur les électrodes d'argent. Les masses ainsi détectées sont de l'ordre de quelques centaines de nanogrammes. La combinaison avec l'électrochimie fournit deux méthodes indépendantes d'estimation de la masse déposée et ainsi permet d'aborder les problèmes liés aux interprétations de mesures issues de la microbalance à quartz.

Nous mentionnerons brièvement, sans y apporter de réponse, quelques problèmes ouverts sur l'interaction du résonateur à quartz avec un liquide visqueux.

2. DE LA PIÉZO-ÉLECTRICITÉ AU RÉSONATEUR À QUARTZ

La piézo-électricité est un phénomène connu depuis 1880 [2-3] dont le principe est

le couplage entre l'application d'un champ électrique et le déplacement du matériau possédant cette propriété. Un certain nombre de matériaux de structure cristalline asymétrique (chirale) possède cette propriété, le plus communément utilisé en pratique étant le quartz.

Le type d'ondes acoustiques générées dans le matériau piézo-électrique dépend du déplacement en fonction de l'orientation du champ électrique, lui-même fonction de la disposition des électrodes déposées à la surface de quartz [10]. Nous nous intéressons ici au résonateur à quartz possédant la configuration suivante : un fin disque de quartz dont les deux faces planes sont couvertes d'électrodes (*cf.* figure 1). L'orientation du matériau par rapport au champ électrique définit le type d'onde acoustique et sa polarisation ainsi que la variation en température de la célérité de l'onde acoustique.

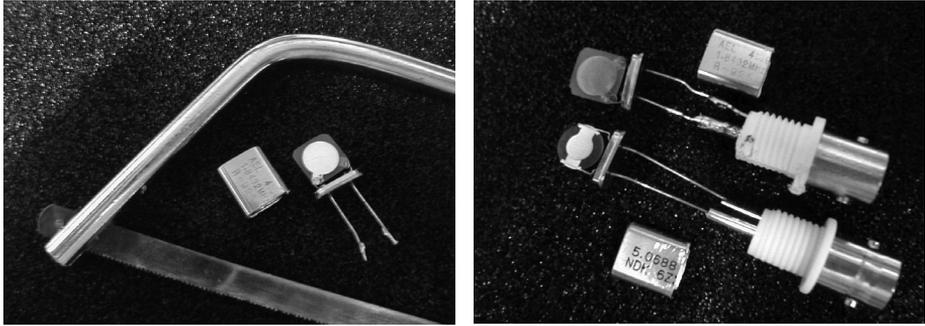


Figure 1

Gauche : Résonateur à quartz après extraction de son boîtier. Une petite scie à métaux sert à couper le boîtier métallique juste au-dessus de la base. Entailler d'abord les deux petits côtés cylindriques, puis un des longs côtés rectilignes. Prendre alors un soin particulier en sciant le dernier côté long à ne pas tordre le boîtier sous peine d'endommager le résonateur.

Droite : Deux résonateurs extraits de leurs boîtiers et prêts à l'emploi après soudure à un connecteur femelle BNC.

La résonance électrique d'un résonateur à quartz est une conséquence de la résonance mécanique du disque. L'application d'une différence de potentiel entre les électrodes crée un champ électrique dans le quartz, d'où déplacement mécanique. Si le signal d'excitation est généré par un potentiel alternatif, il se produit la propagation d'une onde acoustique dans le matériau. Les conditions aux limites et l'épaisseur h du disque de quartz ainsi que la célérité $c = 3340 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ d'une onde transverse lente dans le quartz définissent les modes de résonance qui sont observés pour des multiples impaires $2n + 1$ de la fréquence du mode fondamental à $f_{2n+1} = \frac{(2n+1)c}{2h}$. Ainsi, pour obtenir une fréquence de résonance du mode fondamental de l'ordre de quelques mégahertz, le disque de quartz est poli à une épaisseur de quelques centaines de micromètres. Cet ordre de grandeur de l'épaisseur assure un bon compromis entre la solidité mécanique du résonateur et l'intensité du champ électrique dans le matériau.

L'intérêt du résonateur à quartz peut se comprendre en terme de *facteur de qualité*. Nous utilisons ici la définition du facteur de qualité Q comme étant le rapport de l'énergie emmagasinée dans le résonateur sur l'énergie dissipée par période. Le pendule d'une horloge mécanique ou un circuit RLC résonnant ont un faible facteur de qualité à cause de la forte dissipation à chaque oscillation (frottements mécaniques et de l'air pour un pendule mécanique, résistance élevée des composants dans un circuit RLC) pour atteindre un Q de l'ordre de quelques dizaines à quelques milliers. Un résonateur à quartz a quant à lui couramment un Q de l'ordre du million dans l'air.

Cette valeur élevée du facteur de qualité du résonateur à quartz se voit mieux en analysant le circuit électrique équivalent (*cf.* figure 2) formé par deux branches parallèles : une branche de nature électrique composée d'une unique capacité (dû aux deux électrodes séparées par le diélectrique qu'est le quartz) et une branche de nature mécanique comprenant un circuit RLC série (L modélisant l'inertie ou masse du résonateur, C la raideur du ressort équivalent et R la dissipation). Les valeurs numériques font apparaître le facteur de qualité élevé du résonateur à quartz : alors que la fréquence de résonance

$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$ est typiquement de l'ordre de quelques mégahertz avec L de l'ordre du mil-

lihenry et C de l'ordre du femtofarad, la résistance n'est que de quelques ohms à quelques dizaines d'ohms lorsque le résonateur est placé dans l'air et donne $Q = \frac{1}{R}\sqrt{\frac{L}{C}}$ qui justifie l'utilisation du résonateur à quartz comme filtre de bande passante très étroite. Un tel résultat ne peut pas être atteint avec des composants électroniques discrets dans un volume aussi réduit.

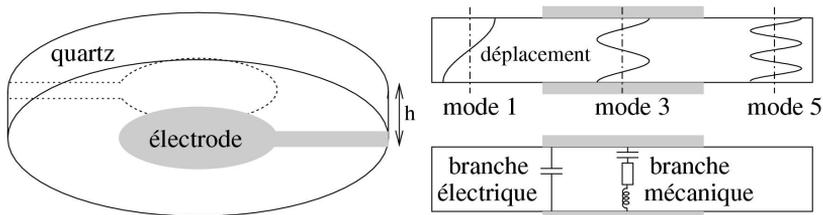


Figure 2

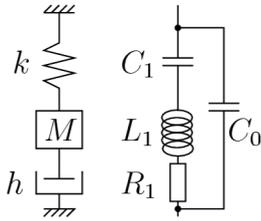
Gauche : La microbalance à quartz est formée d'un disque de quartz (environ 1 cm de diamètre, quelques centaines de micromètres d'épaisseur) dont les deux faces planes sont partiellement couvertes d'électrodes. La zone sensible de la QCM est définie par la surface où la projection des deux électrodes se recouvre.

Droite, en haut : Les fréquences de résonance successives sont définies par la célérité du son dans le matériau (dépendant du mode de propagation de l'onde) et des conditions aux limites. Nous illustrons ici les 3 premiers modes possible (mais qui ne peuvent pas être présents simultanément).

Droite, en bas : Le modèle électrique du résonateur comporte une branche mécanique et une branche électrique.

Dans le tableau 1 ci-après présentant l'analogie mécanique-électrique utilisés dans les modèles équivalents, Q désigne le facteur de qualité du résonateur et ω_0 sa pulsation de résonance.

Modèle mécanique Modèle électrique



Mécanique	Électrique
h (frottements)	R_1 (résistance)
M (masse)	L_1 (inductance)
k (raideur)	$\frac{1}{C_1}$ (capacité)
x (déplacement)	q (charge électrique)
\dot{x} (vitesse)	$i = \frac{dq}{dt}$ (courant électrique)
$M\ddot{x} + h\dot{x} + kx = F$	$L_1\ddot{q} + R_1\dot{q} + q/C_1 = U$
$Q = \frac{1}{h} \sqrt{kM}$	$Q = \frac{1}{R_1} \sqrt{\frac{L_1}{C_1}}$
$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{M}}$	$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{L_1 C_1}}$

Tableau 1 : Équivalence entre modèles mécanique et électrique.

3. LA MICROBALANCE À QUARTZ

Alors que l'utilisation du résonateur à quartz explosait durant la Seconde Guerre mondiale pour répondre aux besoins militaires de références de fréquences stables pour les systèmes de communication radio, il est apparu qu'une façon d'accorder précisément un quartz à la fréquence voulue était d'apposer une petite marque au crayon sur une des électrodes [1]. En effet, une légère variation de masse d'une des électrodes induit une légère baisse de fréquence de résonance du quartz. Cet effet a été modélisé par Sauerbrey en 1959⁽¹⁾ pour aboutir à une équation qui porte désormais son nom. Elle lie la variation de masse Δm sur les électrodes avec la variation Δf de fréquence de résonance :

$$\Delta f = \frac{-2f^2}{A\rho c} \Delta m$$
 où $\rho = 2650 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ est la masse volumique du quartz, c la célérité d'une onde acoustique dans la coupe du quartz qui nous intéresse ici (coupe AT) et A l'aire de recouvrement des électrodes.

Cette équation est utilisée depuis longtemps pour suivre le dépôt sous vide de couches fines en microélectronique ou en optique en insérant un résonateur à quartz dans la chambre d'évaporation. Dans ces conditions où le facteur de qualité reste très élevé et

(1) Cette relation se démontre facilement : en nommant c la célérité du son dans le matériau, h l'épaisseur du wafer de quartz et Δh l'épaisseur additionnelle de matière déposée sur la microbalance (dont les propriétés mécaniques sont supposées être les mêmes que celles du quartz), f la fréquence de résonance, ρ la masse volumique et A l'aire de la surface sensible du résonateur, nous relierons tout d'abord la masse additionnelle Δm déposée sur la balance (en une couche supposée homogène d'épaisseur Δh) : $\Delta m = \rho \Delta h A$. D'autre part, nous avons la condition de résonance vérifiant qu'une demi-longueur d'onde est confinée dans l'épaisseur du résonateur : $f = \frac{c}{2h}$. Cette seconde relation se dérive en $\frac{\Delta f}{f} = -\frac{\Delta h}{h}$ et se combine avec la première relation

pour donner
$$\frac{\Delta f}{f} = -\frac{\Delta m}{A\rho} \frac{1}{h} = -\frac{\Delta m}{A\rho} \frac{2f}{c} \Leftrightarrow \Delta f = -\frac{2f^2}{A\rho c} \Delta m$$
. CQFD.

les masses déposées sur les électrodes relativement faibles (typiquement dépôts de couches de métaux de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur), la proportionnalité entre masse et variation de fréquence reste valable. Cette nouvelle utilisation du résonateur à quartz a été baptisée QCM (*Quartz crystal microbalance*). Sa sensibilité permet de typiquement détecter des masses de l'ordre du nanogramme par centimètre carré. Cependant, depuis un peu plus de vingt ans [2, 1], une application de plus en plus intéressante de la microbalance est la mesure de variations de masse en milieu liquide pour suivre des réactions biochimiques. À titre indicatif, une monocouche de protéines adsorbée sur une électrode de surface 1 cm^2 ajoute une masse de quelques centaines de nanogrammes. L'interprétation des variations de fréquence est alors rendue plus complexe du fait de l'interaction de la surface vibrante avec le fluide visqueux environnant et le solvant capturé par les molécules adsorbées à la surface des électrodes.

La nature des interactions entre les électrodes, le fluide visqueux et les molécules adsorbées peuvent être finement analysées en observant, en plus de la fréquence de résonance du résonateur à quartz (fonction du produit LC des paramètres équivalents électriques vus précédemment), la dissipation (*via* le facteur de qualité) ou, de façon équivalente, la résistance dans le circuit équivalent⁽²⁾.

4. PRINCIPE DE L'OSCILLATEUR

De nombreux circuits existent pour générer un signal oscillant à une fréquence très stable à partir d'un résonateur à quartz. Le plus simple, à défaut d'être le plus stable ou le plus élégant, est de connecter deux portes numériques NOT (inverseuses) en série entre les bornes du résonateur. Ces portes logiques, éventuellement combinées à une paire de condensateurs pour ajuster la phase de la boucle, servent d'amplificateur pour l'oscillateur [8, p. 17.98]. Cependant, nous verrons plus loin que nous allons nous intéresser au dépôt de métal par électrochimie sur une des électrodes du résonateur, qui nous impose de choisir un circuit dont une des électrodes est à la masse. Les deux circuits classiques vérifiant cette condition sont l'oscillateur Colpitts et un circuit à base d'amplificateur opérationnel (*NIC* : *Negative impedance converter* [7, p. 266]). Nous nous intéressons au second circuit, le premier étant un peu plus difficile à régler et étant déjà très largement décrit dans la littérature radioamateur [8, chap. 14].

Le principe du NIC [4, p. 157] est de créer un générateur de courant d'impédance opposée à celle du composant connecté à la borne non-inverseuse de l'ampli-op. L'impédance étant définie comme le rapport de la tension à l'intensité, une impédance négative de faible valeur signifie que l'ampli-op peut générer un courant important (à amplitude d'oscillation constante). En faisant débiter l'ampli-op dans une résistance variable (potentiomètre), il est possible de choisir une valeur de cette résistance de dissipation telle que

(2) Dans le premier cas en analysant la largeur du pic au moyen d'un analyseur d'impédance ou une analyse de la vitesse de décroissance exponentielle de l'oscillation après application d'un pulse de tension, dans le second cas au moyen d'une identification des paramètres du circuit électrique par analyse de la courbe complète lue sur une analyseur d'impédance.

seul le courant généré pour le minimum d'impédance du résonateur soit suffisant à compenser ces pertes. L'oscillateur fonctionne alors à la fréquence de résonance du résonateur.

Le circuit présenté en figure 3 convertit un impédance Z_{qcm} du composant connecté à la borne inverseuse en une impédance $Z_+ = -\frac{R_2}{R_1} Z_{qcm}$. La borne non-inverseuse est connectée à une résistance variable, et un argument basé sur l'énergie nécessaire à faire fonctionner l'oscillateur nous permet de prédire les conditions d'oscillations. Si la résistance R_{out} est trop faible, trop de courant est perdu à la masse *via* R_{out} et l'oscillation disparaît rapidement. Ainsi, une condition d'oscillation est $R_{out} > |Z_+(\min)|$ où $|Z_+(\min)|$ est le minimum de l'impédance de sortie à la borne non-inverseuse de l'ampli-op. Si au contraire la résistance R_{out} est trop élevée, le circuit peut se mettre à osciller sur n'importe quelle fréquence car aucune limitation n'est imposée par le résonateur. En conséquence, avec les notations utilisées sur la figure 4, la condition d'oscillation à la fréquence de résonance est $|Z_+(\min)| < R_{out} < Z_{avg}$ (Z_{avg} étant l'impédance moyenne du résonateur à quartz loin de la fréquence de résonance comme illustré à la figure 4). Cet intervalle peut être très restreint lorsque le coefficient de qualité est faible (QCM en milieu liquide) et le réglage de R_{out} est alors une opération délicate. Un tel raisonnement permet de déterminer graphiquement la plage de valeurs admissibles de R_{out} à partir du diagramme de Bode du résonateur obtenu à l'analyseur d'impédance tel que présenté sur la figure 4, droite.

Le montage utilisé ici nécessite un amplificateur opérationnel rapide : nous avons utilisé [9] un amplificateur pour applications vidéo de type AD811 alimenté sous ± 5 V (l'ampli-op surchauffe et ne produit pas une oscillation stable s'il est alimenté sous ± 15 V).

5. ASPECT EXPÉRIMENTAL : EQCM

Alors que l'analyse d'une réaction biologique ou biochimique au moyen d'une microbalance à quartz est une réaction souvent longue et relativement complexe, une application beaucoup plus simple à mettre en œuvre est la mesure de masse déposée sur une électrode au cours d'une réaction d'électrochimie. Nous utilisons pour cette expérience le montage très simple pour réaliser un potentiostat présenté récemment dans [5]. Cette méthode d'analyse, classiquement appelée EQCM (*Electrochemical quartz crystal microbalance*), permet de comparer les estimations de masse déposée d'après la mesure du courant circulant entre l'électrode de travail (qui est aussi une des électrodes permettant l'oscillation du résonateur à quartz) et la contre électrode, et par variation de fréquence de la microbalance. Une telle analyse permet d'identifier la contribution du fluide emprisonné entre les structures du métal déposé sur l'électrode de travail à la variation de fréquence de résonance.

La seule subtilité pour passer d'une QCM classique à une EQCM est le double usage de l'électrode de travail qui est aussi électrode de détection de masse de la QCM :

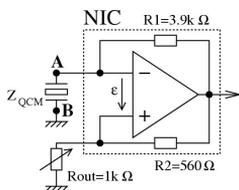


Figure 3 : Circuit permettant de faire osciller le résonateur à quartz. L'ampli-op est un AD811. La fréquence de la tension alternative issue de la sortie de l'ampli-op est la variable physique analysée dans l'expérience. Le calcul montre que l'impédance à la borne non-inverseuse de l'ampli-op est $Z_+ = -\frac{R_1}{R_2} Z_{qcm}$. Les marques **A** et **B** correspondent aux mêmes points sur la figure 5.

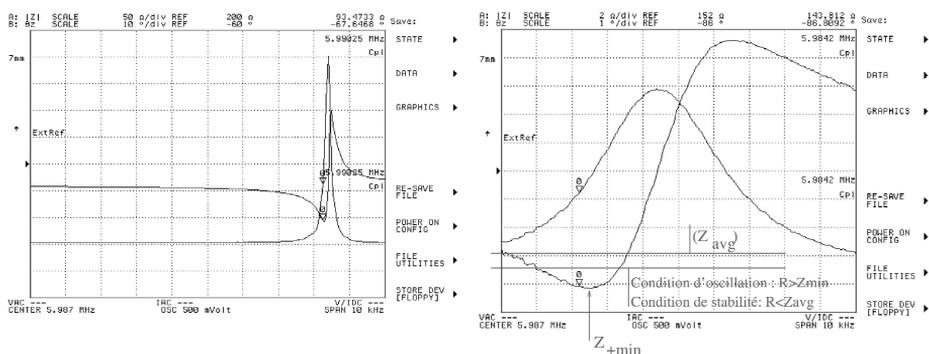


Figure 4 : Deux courbes observées à l'analyseur d'impédance de la fonction de transfert d'un résonateur à quartz, à gauche dans l'air, à droite en milieu liquide. Noter que la plage de fréquence analysée est la même dans les deux graphiques, et la chute du facteur de qualité lors du passage en milieu liquide est aisément observable. Courbes obtenues au moyen d'un analyseur d'impédance Agilent 8294A sur un résonateur Maxtek Sensor Crystal P/N 103200 pour applications sous vide.

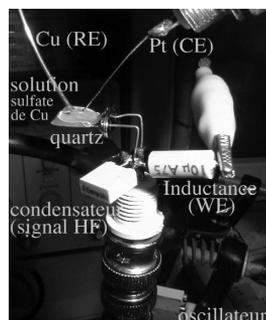
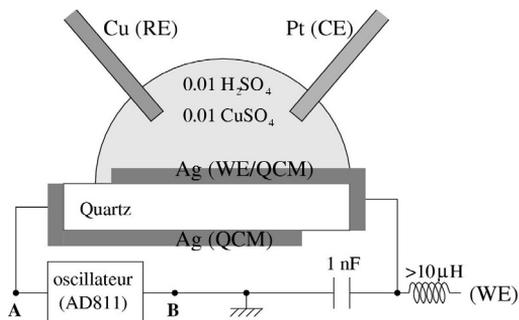


Figure 5 : Montage expérimental utilisé au cours de l'expérience d'EQCM. Il faut prendre un soin particulier à ce que l'électrolyte n'entre pas en contact avec l'électrode sur laquelle circule le potentiel ± 5 V d'oscillation (sous peine de voir l'électrode d'argent rapidement se dissoudre : cf. figure 6, droite, sur ce point). Les marques **A** et **B** correspondent aux mêmes points sur la figure 3.

le découplage électrique des deux fonctions de cette électrode est possible grâce aux deux plages de fréquence très différentes auxquelles oscille le résonateur et auxquelles le potentiostat balaye la tension permettant la réaction chimique (*cf.* figure 5 page précédente). Alors que le résonateur à quartz oscille à plusieurs mégahertz, le potentiostat travaille habituellement à seulement quelques millihertz. Ainsi, une inductance de l'ordre de quelques centaines de microhenry se comporte comme un court-circuit pour le potentiostat et comme un circuit ouvert pour la microbalance, tandis qu'une capacité de l'ordre du nanofarad se comporte comme un circuit ouvert pour le potentiostat et un court-circuit pour la microbalance.

La figure 6, gauche, présente le montage expérimental réalisé pour l'acquisition de données : un PC compatible IBM est équipé d'une carte de conversion numérique-analogique (carte ISA utilisant un Analog Device AD669 avec une résolution de 16 bits) et une carte commerciale National Instruments PC-LPM-16 munie de quatre convertisseurs analogique-numérique (résolution 13 bits) effectuant des acquisitions de données à intervalles de temps réguliers programmables. Le convertisseur numérique-analogique commande le potentiel appliqué au potentiostat tandis que deux des quatre convertisseurs analogique-numérique disponibles lisent le potentiel et le courant issus du potentiostat. Simultanément, un compteur de fréquence est connecté *via* le port RS232 au même PC et fournit la fréquence d'oscillation du circuit auquel est connecté le résonateur. Les données sauvegardées pour un traitement ultérieur sont la date d'acquisition (avec une résolution de l'ordre du dixième de seconde), les valeurs lues par les convertisseurs analogique-numérique et la fréquence de résonance. Le logiciel de contrôle est programmé en Turbo C sous DOS.

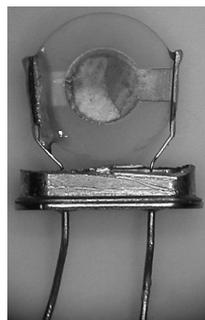
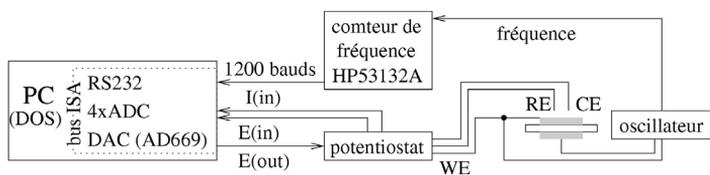


Figure 6

Gauche : Montage expérimental utilisé pour cette expérience. Le convertisseur numérique-analogique (*Digital to analog converter*, DAC, est un AD669 avec une résolution de 16 bits, relié au bus ISA d'un PC) commande le potentiostat, tandis que la tension et le courant issus du potentiostat sont lus par deux entrées (convertisseurs analogiques-numériques (*Analog to digital converters*, ADC) de 13 bits de résolution disponibles sur une carte d'acquisition PC-LPM-16 de National Instruments.

Droite : Exemple de résonateur (4 MHz) après utilisation pour une expérience d'électrodéposition. Noter la fine couche d'époxy sur l'électrode de gauche pour éviter tout risque de contact de l'électrolyte avec le potentiel à ± 5 V d'oscillation qui induirait une dissolution immédiate de l'électrode de travail.

Du point de vue de l'électrochimie [6], nous utilisons une solution de 10^{-2} M sulfate de cuivre ($CuSO_4$) et 10^{-2} M acide sulfurique (H_2SO_4). La surface sensible de la QCM forme l'électrode de travail (*working electrode*, WE), la contre électrode (CE) est faite d'un fil de platine de 0,5 mm de diamètre. Nous utilisons une électrode de référence (*reference electrode*, RE) simplifiée consistant simplement en un fil de cuivre pur à 99,99 % (1 mm de diamètre, obtenu chez Goodfellow, Huntingdon, UK) préalablement rendu brillant par un nettoyage à l'acide nitrique concentré (trempier le fil quelques secondes dans l'acide nitrique à 70 %). Le potentiel de référence défini par le couple Cu/Cu^{2+} est alors stable au cours de l'expérience. Avec cette référence, nous savons de plus que le dépôt de cuivre s'effectue lorsque le potentiel appliqué au potentiostat est négatif, et l'oxydation du cuivre sur l'électrode de travail s'obtient lorsque ce potentiel devient positif.

Pour des raisons de coût de production, les électrodes déposées sur le résonateur à quartz dans l'industrie électronique est en argent au lieu d'être en or (le résonateur étant ensuite encapsulé sous atmosphère inerte). Ce matériau nous pose des problèmes de stabilité au cours de la réaction d'électrodéposition : l'argent s'oxyde, n'est pas inerte chimiquement, et les ions Ag^+ produits lorsque le seuil d'oxydation de l'argent est atteint (au cours de l'oxydation du cuivre) réagissent avec les ions SO_4^{2-} présents dans l'électrolyte pour former un précipité blanc [11] (Ag_2SO_4 avec une constante de réaction $K_p \simeq 1,5.10^{-5}$). Pour ces mêmes raisons de contamination, il faut prendre un soin particulier à l'eau utilisée pour réaliser les solutions de sulfate de cuivre : elle doit être convenablement déionisée et ne contenir aucun ions chlore sous peine de former $AgCl$.

Le problème d'oxydation de l'électrode d'argent de Ag en Ag^+ explique que nous ayons limité le potentiel positif maximum lors du balayage en voltamétrie cyclique (cf. figure 7, droite) à 0,4 V, qui est le seuil (par rapport à la référence Cu/Cu^{2+}) d'oxydation de l'argent.

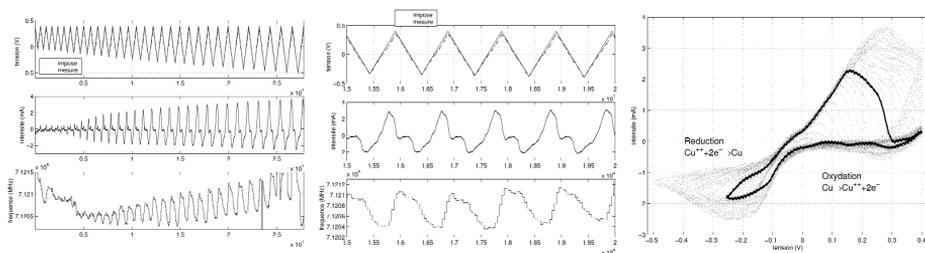


Figure : 7

Gauche : Présentation des résultats d'une expérience (de haut en bas : potentiel appliqué au potentiostat, courant lu sur le potentiostat, et évolution de la fréquence de résonance de la QCM).

Milieu : Zoom sur la courbe précédente. Les discontinuités visibles dans les mesures de fréquences sont dues à une lecture trop lente des valeurs obtenues par le compteur de fréquence (limitation de la vitesse par le protocole de communication RS232).

Droite : Courant v.s. potentiel lu sur le potentiostat présentant la courbe caractéristique d'électrodéposition du cuivre.

6. ANALYSE DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nous savons que le courant électrique est défini comme la quantité de charges circulant pas unité de temps : si une mesure toutes les δt secondes du courant circulant dans le potentiostat donne une valeur de I_i ampères, alors le nombre de charges (en mole) fournies au système au cours de l'électrodéposition est :

$$C = \frac{\sum_i I_i \times \delta t}{F}$$

où $F = N \times e = 96485$ coulombs est le Faraday ($N = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et $e = 1,602 \times 10^{-19}$ coulombs). Puisque dans le cas de l'électrodéposition du cuivre il faut deux électrons pour réduire un atome de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$), la masse de cuivre déposée est $m_{\text{Cu}} = \frac{\sum_i I_i \times \delta t}{F} \frac{M_{\text{Cu}}}{2}$ où M_{Cu} est la masse molaire du cuivre (63,5 g/mol). Nous choisissons volontairement ici de remplacer le signal intégral par une somme pour traduire le calcul réellement effectué sur les valeurs échantillonnées dans le temps.

D'autre part, si nous nous limitons à l'équation de Sauerbrey (cf. note 1), le coefficient de proportionnalité théorique de la microbalance à quartz liant variations de masse et de fréquence est de l'ordre de 88 ng.Hz^{-1} pour une fréquence de résonance de 7,1 MHz (tel que présenté à la figure 7) et une surface normalisée à 1 cm^2 .

La comparaison des deux résultats - masse estimée par le courant mesuré par le potentiostat et variation de la fréquence de résonance de la QCM - donne souvent des résultats très différents [12, 13, 14], non seulement à cause de la simplicité du montage expérimental proposé ici qui ne permet pas d'obtenir des mesures de très bonne qualité, mais plus fondamentalement à cause de différences majeures entre la théorie d'interaction de la microbalance à quartz avec son environnement selon qu'elle soit placée sous vide ou en milieu liquide. En effet, il semble de mieux en mieux admis que l'interaction du résonateur avec le liquide visqueux environnant est un effet fondamental qui modifie considérablement l'analyse des résultats. Ceci est d'autant plus vrai avec des échantillons biologiques qui ne sont pas rigidement liés à la surface vibrante et emprisonnent une couche d'eau à l'interface de la QCM.

Ainsi, une des hypothèses du modèle de Sauerbrey, à savoir la proportionnalité entre variation de fréquence de résonance et masse déposée (indépendante de la fréquence d'oscillation), n'est pas valable en milieu liquide. L'introduction d'une longueur de décroissance de l'interaction visqueuse entre la QCM et le liquide visqueux, proportionnelle à l'inverse de la racine carrée de la fréquence de résonance, ne permet qu'en partie de résoudre les écarts entre les résultats fournis par le potentiostat et par la QCM.

À titre d'exemple de résultats permettant une analyse quantitative, nous proposons le graphique de la figure 8 obtenu au moyen du même potentiostat contrôlé par le même logiciel que présenté dans cet article, mais où le capteur de masse est une ligne à onde acoustique propageant une onde de Love à 123,7 MHz.

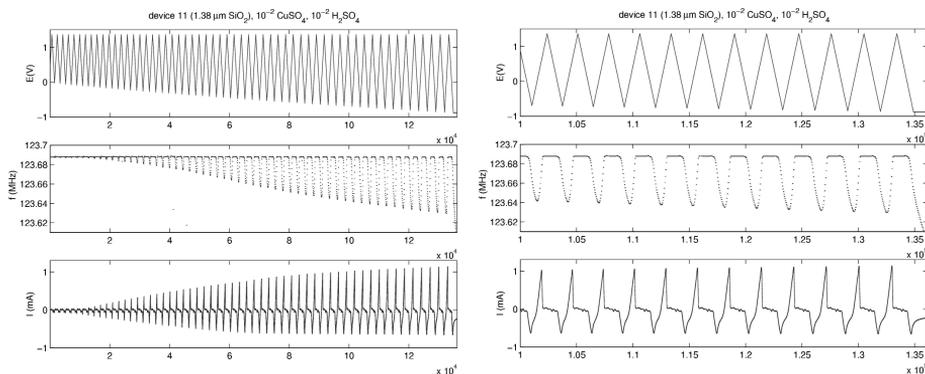


Figure 8 : Évolution de la fréquence (milieu) et de l'intensité du courant (bas) en fonction du potentiel appliqué au potentiostat (haut) lors de l'électrodéposition de cuivre sur une électrode d'or placée sur une ligne à ondes acoustiques de Love [10].

CONCLUSION

Nous avons présenté ici une expérience relativement simple à réaliser à très faible coût pour introduire le principe de la microbalance à quartz. Nous avons ainsi pu comprendre le principe de mesure, l'électronique associée et l'instrumentation requise pour une estimation indépendante de la masse déposée sur la microbalance.

Il est ainsi possible de comparer les estimations de masse de métal électro déposé observées au moyen du courant mesuré par le potentiostat et les variations de fréquence de la microbalance à quartz. Nous avons insisté sur les réactions parasites (oxydation de l'électrode d'argent, dépôt d'un précipité) qui rendent les mesures quantitatives difficiles.

La contrainte de faible coût de l'expérience et de disponibilité des résonateurs à quartz nous impose de travailler sur électrodes d'argent, sensibles à un oxydation par électrochimie et ayant une mauvaise stabilité du point de vue réactions chimiques. De biens meilleurs résultats peuvent être obtenus en investissant dans des résonateurs couverts d'or, métal inerte chimiquement et difficilement oxydable électrochimiquement. De tels résonateurs, plus chers, sont disponibles par exemple chez Q-SENSE (très stables mais fragiles)⁽³⁾ ou MAXTEK⁽⁴⁾.

REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier l'équipe temps-fréquence du LPMO (Besançon, France) ainsi que L. FRANCIS (IMEC, Leuven, Belgique).

(3) <http://www.qsense.com>

(4) <http://www.maxtekinc.com>

BIBLIOGRAPHIE

- [1] RODAHL M. *On the frequency and Q factor response of the quartz crystal microbalance to liquid overlayers*. Doctorat de l'Université de Göteborg, Suède.
- [2] WARD M.D. et BUTTRY D.A. In situ interfacial mass detection with piezoelectric transducers. *Science*, 31 août 1990, vol. 249, p.1000-1007.
- [3] BUTTRY D.A. et WARD M.D. Measurement of interfacial processes at Electrodes Surfaces with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. *Chem. Rev.*, 1992, vol. 92, p.1355-1379
- [4] Ouvrage collectif. *Électronique et électrocinétique II*. Hachette Supérieur, 1996.
- [5] DELUZARCHE M. et ZIMMERLIN E. Réalisation d'un potentiostat. *Bull. Un. Phys.*, janvier 2002, vol. 96, n° 840, p.103-111
- [6] PAULING L. *General chemistry*. Dover Publication, 1970 (chapitre 15).
- [7] HOROWITZ P. et HILL W. *The Art of Electronics*. 2nd Ed., Cambridge University Press, 1989.
- [8] *The ARRL Handbook for Radio Amateurs*. 1998.
- [9] HWANG E. et LIM Y. Construction of Low Noise Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. *Bull. Korean. Chem. Soc.*, 1996, vol. 17, p. 39-42.
Disponible à <http://www.kcsnet.or.kr/publi/bul/bu96n1/bu96n1t12.html>
- [10] ROYER D. et DIEULESAINT E. *Ondes élastiques dans les solides* (tome 1). Masson, 1996.
- [11] Usenet : sci.chem.electrochem
- [12] MURATSUGU M., OHTA F., MIYA Y., HOSOKAWA T., KUROSAWA S., KAMO N. et IKEDA H. Quartz Crystal Microbalance for the Detection of Microgram Quantities of Human Serum Albumin : Relationship between the Frequency Change and the Mass of Protein Adsorbed. *Anal. Chem.*, 1993, vol. 65, p. 2933-2937.
- [13] SCHUMACHER R., GORDON J.G. et MELROY O. Observation of Morphological Relaxation of Copper and Silver Electrodes in Solution using a Quartz Crystal Microbalance. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, vol. 216, p. 127-135.
- [14] SCHUMACHER R., BORGES G. et KANAZAWA K.K. The Quartz Microbalance : a Sensitive Tool to probe Surface Reconstructions on Gold Electrodes in Liquid. *Surface Science*, 1985, vol. 163, p. L621-L626.



Jean-Michel FRIEDT
Chercheur post-doctorant (biocapteurs)
 IMEC, MCP/BIO, Kapeldreef 75, 3001 Leuven
 Belgique