

Couplage électro-élastique et adsorption : vers une nouvelle instrumentation en chimie analytique

Fabien Amiot¹, François Hild², Frédéric Kanoufi³ & Jean Paul Roger⁴

¹ MIC - DTU, Ørsted Plads, Bygning 345 Ø, DK-2800 Lyngby, Danemark
fabien.amiot@mic.dtu.dk

² LMT Cachan, ENS de Cachan / CNRS-UMR 8535 / Université Paris 6, 61 avenue du Président Wilson, F-94235 Cachan Cedex, France

³ Laboratoire de Chimie Analytique, ESPCI / CNRS-UMR 7121, 10 rue Vauquelin, F-75005 Paris, France

⁴ Laboratoire d'Optique Physique, ESPCI / CNRS-UPR A0005 / Université Paris 6, 10 rue Vauquelin, F-75005 Paris, France

Résumé :

On utilise des poutres de dimensions micrométriques comme capteurs de leur environnement. Toute modification de l'état électrochimique d'une face introduit alors une flexion du levier. On a montré par ailleurs qu'en utilisant un dispositif interférométrique de mesure de champ et une technique d'identification adaptée, on peut construire une modélisation du couplage électro-élastique. On montre ici comment la relation de couplage est modifiée par l'adsorption de molécules neutres à la surface, et on propose d'exploiter cet effet en chimie analytique.

Abstract :

Metal coated micro-cantilevers are utilized as transducers from their electrochemical environment. Using a full-field measurement set-up, it is shown that the electro-elastic coupling results in a shear stress field acting on the metallic surface of the cantilever. It is demonstrated with alkane-thiol adsorption that for a given charge density, the intensity of this shear stress field strongly depends on the metallic interface composition. Moving towards more specificity in cantilever-based sensing, monitoring the mechanical response of electrochemically actuated microcantilevers is then thought to provide a fast, reliable and complementary experimental information to the long-time cantilever bending measurement for the detection of surface modifications.

Mots-clefs :

MEMS ; couplages ; mesures de champs

1 Introduction

L'intérêt croissant pour des composants mécaniques de taille micrométrique (MEMS) soulève des problèmes mécaniques spécifiques. En particulier, lorsque la dimension des objets est de l'ordre de 1 à 100 micromètres, les effets surfaciques deviennent prépondérants dans leur comportement. Ce phénomène est par exemple exploité pour développer des capteurs à partir de composants MEMS [Lavrik *et al.* (2004)]. Deux voies principales sont explorées. D'une part, l'adsorption de molécules à la surface d'un composant MEMS induit une augmentation de sa masse, qui peut être détectée en suivant la(es) fréquence(s) de résonance des objets utilisés. D'autre part, l'adsorption de substance induit une déformation de surface, qui peut être mesurée. La première technique, si elle est extrêmement sensible dans le vide ou dans l'air [Ilic *et al.* (2004)], est d'un intérêt moindre en milieux aqueux, du fait des amortissements importants induits. Inversement, le second mode de détection est adapté aux environnements "visqueux", mais présente l'inconvénient de mettre en jeux des effets mécaniques aux constantes de temps relativement longues, difficiles à détecter hors du laboratoire.

On s'intéresse ici à l'étude du couplage électro-élastique qui permet de déformer significativement des objets recouverts d'une couche conductrice et placés en milieux aqueux [Raiteri *et al.* (1995)]. On a montré par ailleurs que l'utilisation de mesures de champs permet de construire une modélisation du couplage en jeu, si les informations recueillies sont suffisamment redondantes [Amiot *et al.* (2007)]. On se propose ici d'évaluer les effets de l'adsorption de molécules neutres sur ce couplage électro-élastique.

Après une description du dispositif expérimental utilisé, la modélisation retenue pour décrire les interfaces observées est présentée. La technique d'identification développée pour identifier simultanément la densité surfacique de charges et la relation de couplage électro-élastique ainsi que les principaux résultats sont finalement présentés.

2 Dispositif et protocole expérimental

Une matrice de 18×6 micropoutres en silice ($70 \times 20 \times 0.77 \mu\text{m}$, recouvertes de 20 nm de titane et 50 nm d'or) à étudier est placée dans une cellule remplie d'électrolyte (KCl, 10^{-2}M), régulée en température et permettant une connexion électrique entre la surface des objets étudiés et l'extérieur. La cellule est fermée grâce à un objectif de microscope à immersion, utilisé pour former une image des objets. La matrice des objets est utilisée comme électrode de travail, d'une surface apparente d'environ 1cm^2 en contact permanent avec la solution. La contre-électrode est un fil de platine de $250 \mu\text{m}$ de diamètre et 15 cm de long. L'électrode de référence Ag/AgCl est réalisée à partir d'un fil d'argent ($250\text{-}\mu\text{m}$ de diamètre) recouvert de chlorure d'argent. Ces trois électrodes sont connectées à un potentiostat CHI 660A (IJCambria, UK). On peut alors caractériser l'électrode en mesurant sa capacité différentielle (DCx) et réaliser des expériences de voltammétrie cyclique (CVx). Le potentiel varie alors linéairement, durant trois cycles, entre -0.1 and 0.4 V vs. Ag/AgCl. La surface se comporte alors comme une capacité que l'on charge et décharge. L'intégration du courant mesuré permet d'obtenir la charge globale portée par l'électrode. Au cours des trois cycles en potentiel, une carte de phase est enregistrée à l'aide d'un interféromètre de Nomarski [Amiot *et al.* (2006)] par pas de 0.05 V. On obtient alors 61 cartes de phase, formant une pile de $15 \times 111 \times 61$ valeurs de phase couvrant un levier tout au long de l'expérience. Après un nettoyage électrochimique de la surface, on réalise la séquence expérimentale suivante :

- L'état initial est caractérisé par une mesure de capacité différentielle (CD0) et une série d'images au cours d'une voltammétrie cyclique (CV0) ;
- une solution contenant des décane-thiols ($(\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_9 - \text{SH}$) de concentration $7 \times 10^{-5} \text{ M}$ est introduite dans la cellule de mesure (adsorption, étape 1) ;
- le champ de déplacement du levier est mesuré toutes les 2 minutes pendant 5h ;
- on effectue une nouvelle caractérisation de l'électrode (CD1, CV1) ;
- on ré-injecte de la solution contenant les décane-thiols et on mesure le champ de déplacement du levier toutes les 3 minutes pendant 7h30 (adsorption, étape 2) ;
- l'état final est caractérisé (CD2, CV2).

3 Flexion quasi-statique

On suppose que l'adsorption a lieu de manière homogène à la surface du levier. Dans ce cas, le champ de phase induit par la déformation du levier a été modélisé [Amiot *et al.* (2006)]

$$\phi_{mec}(x, y) = \frac{4\pi n_l}{\nu\lambda} (v(x, y) - v(x - d, y))$$

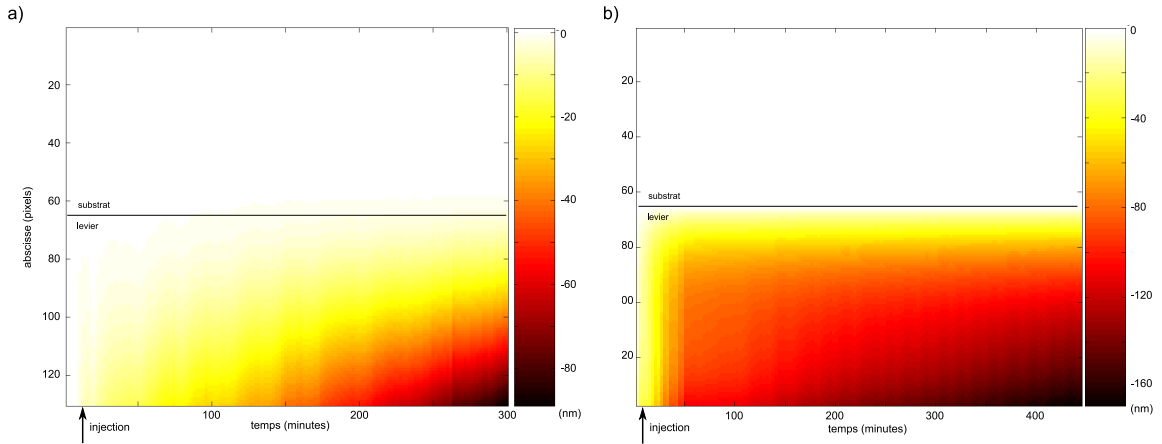


FIG. 1 – Champ de déplacement identifié le long de la ligne médiane du levier en fonction du temps : a) étape 1, b) étape 2.

$$+ \frac{\partial \phi_W}{\partial \gamma} \left(\frac{dv}{dx}(x, y) - \frac{dv}{dx}(x - d, y) \right) \quad (1)$$

avec $v(x)$ le champ de déplacement hors-plan, $\frac{\partial \phi_W}{\partial \gamma}$ un coefficient caractéristique du dispositif utilisé, n_l l'indice de réfraction du milieu traversé, λ la longueur d'onde de la source, et ι un facteur d'échelle dépendant de l'objectif utilisé [Amiot *et al.* (2006)]. On suppose alors que le champ de déplacements est décrit par des polynômes d'ordre 3, et on minimise, pour identifier le champ de déplacement de la poutre, la fonction

$$\eta^2 = \frac{1}{N_p} \sum_{x,y,n} \frac{1}{\mu(x, y, n)^2} (\phi_{test}(x, y, n) - \phi_{test}(x, y, n - 1) - \phi_{mes}(x, y, n) + \phi_{mes}(x, y, n - 1))^2 \quad (2)$$

où $\phi_{mes}(x, y, n) - \phi_{mes}(x, y, n - 1)$ est le changement de phase mesuré entre deux instants, $\phi_{test}(x, y, n) - \phi_{test}(x, y, n - 1)$ est le changement de phase calculé, N_p est le nombre de points de mesure indépendants et $\mu(x, y, n)^2$ est la variance estimée de la mesure au point (x, y, n) . La valeur minimale pour η est de l'ordre de 10^{-10} , et on obtient les champs de déplacements présentés sur la figure 1. Comme l'adsorption est thermodynamiquement favorable, le levier fléchit vers le bas, offrant une plus grande surface pour l'adsorption. L'ordre de grandeur des déplacements mesurés, combiné aux constantes de temps élevées révélés par ces deux essais, peut rendre la détection de l'adsorption par la mesure du déplacement quasi-statique délicate.

4 Couplage électro-élastique et adsorption

Un moyen de contourner cette difficulté est de détecter un effet que l'on peut moduler à une fréquence connue. On notera sur la figure 2 que la capacité différentielle de l'électrode est significativement modifiée par l'adsorption. La charge portée par l'électrode est obtenue par intégration de cette courbe de capacité différentielle, avec la charge nulle au point de capacité minimale. De la même manière que dans [Amiot *et al.* (2007)], on décrit le champ de phase mesuré au cours des expériences de voltammétrie cyclique en supposant qu'elle se décompose en phase d'origine mécanique et phase d'origine électrochimique

$$\phi = \phi_{mec} + \phi_{ec} \quad (3)$$

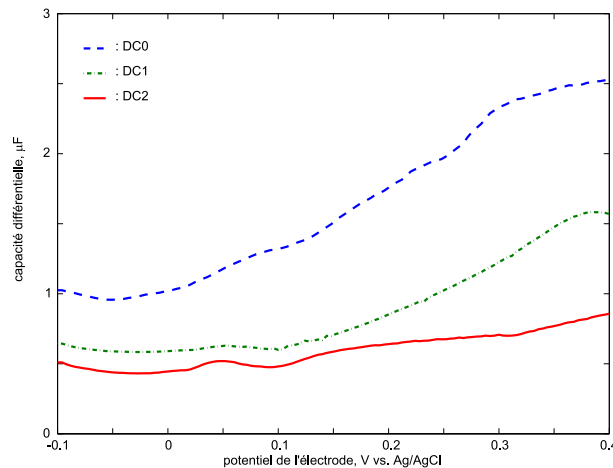


FIG. 2 – Capacité différentielle d’une matrice de microleviers dans une solution de KCl 10^{-2} M, avant (DC0), durant (DC1) et après (DC2) adsorption de décane-thiols. Potentiel de départ : -0.1 V vs. Ag/AgCl.

et en imposant que l’évolution locale de la charge suive la charge portée par l’électrode

$$\sigma_m(x, Q) = D(x) \times Q \quad (4)$$

avec

$$D(x) = \frac{c_q(x_0)}{(x_0 - x)^p} \quad (5)$$

où x_0 et p sont deux paramètres décrivant le champ pour $x < x_0$. $c_q(x_0)$ est défini de sorte que $D(x) = 1$ quand x tend vers l’extrémité du champ observé. Enfin, on suppose que la poutre est soumise à un champ de cisaillement $\tau(x)$ hétérogène à sa surface. On suppose une relation continue entre cisaillement local et densité surfacique de charges, que l’on développe sur une base polynomiale

$$\tau = \sum_{t=1}^T \delta_t \sigma_m^t \quad (6)$$

Le terme de phase d’origine mécanique est alors obtenu en utilisant une théorie de poutre d’Euler-Bernoulli et l’équation (1). Le terme d’origine électrochimique est calculé en fonction de la densité surfacique de charge et du taux de couverture de la surface ϑ par l’adsorbat à partir de l’évolution de la composition de l’interface [Amiot *et al.* (soumis); Paik *et al.* (1970); Born *et al.* (1980)]. La minimisation de la fonction η^2 permet d’identifier les paramètres décrivant au mieux les effets mécaniques observés au cours des trois essais de voltammétrie cyclique.

TAB. 1 – Paramètres identifiés décrivant la distribution de charges, la composition de l’interface et la qualité de l’identification.

Voltammétrie cyclique	p	$\frac{x_0}{L}$	ϑ	résidu η_{min}^2
CV0	22.6	7.04	4×10^{-6}	6.4×10^{-2}
CV1	5.52	1.87	5×10^{-7}	5.8×10^{-2}
CV2	3.85	1.39	0.67	7.4×10^{-2}

Le tableau 1 présente les principaux paramètres identifiés avec $T = 4$. La figure 3 explicite les distributions de densité surfacique de charges identifiées. Si la charge globale portée par l’électrode diminue du fait de la passivation de l’électrode par l’adsorption de décane-thiols, la distribution surfacique de charges apparaît de plus en plus “singulière” à l’extrémité du levier.

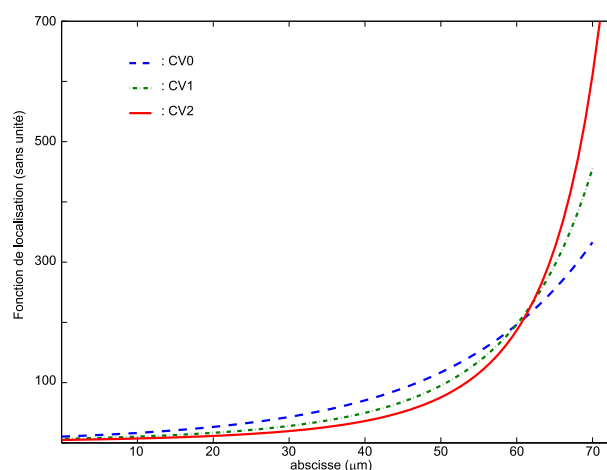


FIG. 3 – Fonctions de localisation $D(x)$ identifiées pour les test de voltammétrie cyclique effectués avant (CV0), pendant (CV1) et après (CV2) l’adsorption de décane-thiols.

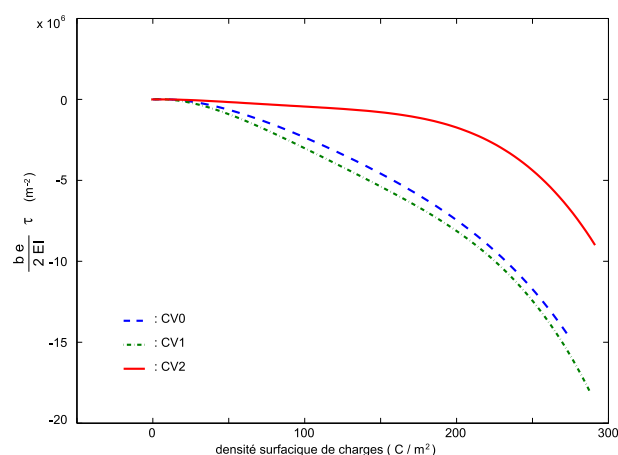


FIG. 4 – Relations de couplage identifiées pour $T = 4$ avant (CV0), pendant (CV1) et après (CV2) l’adsorption de décane-thiols.

Par ailleurs, l’adsorption de molécules neutres à la surface du levier vient sévèrement diminuer l’intensité du couplage électro-élastique, comme démontré sur la figure 4. Si la première étape d’adsorption ne produit pas d’effet significatif sur ce couplage, la seconde le réduit fortement. Qualitativement, c’est la conséquence du fait que les ions contenus dans la solution ne peuvent plus s’approcher aussi près de l’interface du fait de l’espace occupé par l’adsorbat [Bekka *et al.* (1993)]. De ce fait, l’énergie dépensée pour déplacer ces charges est plus faible, de sorte que la diminution de la surface d’électrode en contact avec la solution n’est plus aussi favorable. Ceci est confirmé par le taux de couverture identifié, qui passe de pratiquement 0 (pour les deux premiers tests) à 0.67 (en fin d’adsorption). L’évolution quantitative de la relation de couplage, tout comme la distinction entre l’effet induit par de l’adsorption sur une surface propre (étape 1) ou pré-fonctionnalisée (étape 2), appellent une description plus détaillée de la structure de l’interface.

5 Conclusions

En employant des poutres de dimensions micrométriques recouvertes d'une couche métallique utilisée comme électrode, on a mise en œuvre une mesure de champ interférométrique et une technique d'identification adaptée pour suivre l'effet sur le couplage électro-élastique de l'adsorption de décane-thiols : la distribution surfacique de charge est de plus en plus singulière au fur et à mesure de la constitution du film adsorbé. De plus, l'intensité du couplage électro-élastique est significativement diminuée. Le principal attrait de cette détection indirecte de l'adsorption de molécules à la surface de composants MEMS est qu'elle est modulable et doit donc permettre l'utilisation de dispositifs de détection synchrone pour la mesure en environnement "réel".

Références

- Amiot, F., Hild, F., Kanoufi, F., Roger J.P. 2007 Identification du couplage électro-élastique à partir de mesures de champs multi-physiques *Actes du colloque CFM2007* Communication CFM2007-0637
- Amiot, F., Roger, J. P. 2006 Nomarski imaging interferometry to measure the displacement field of micro-electro-mechanical systems *Appl. Optics* **45** 7800-7810
- Amiot, F., Hild F., Kanoufi F., Roger, J.P. Identification of the electro-elastic coupling from full multi-physical fields measured at the micrometer scale *soumis*.
- Becka, A. M., Miller, C. J. 1993 Electrochemistry at ω -hydroxy thiol coated electrodes. 4. Comparison of the double-layer at ω -hydroxy thiol and alkanethiol monolayer coated Au electrodes *J. Phys. Chem.* **97** 6233-6239
- Born, M., Wolf, E. 1980 Principles of optics Pergamon Press.
- Ilic, B., Craighead, H. G., Krylov, S., Senaratne, W., Ober, C., Neuzil, P. 2004 Attogram detection using nanoelectromechanical oscillators *J. Appl. Phys.* **95** 3694-3703
- Lavrik, N. V., Sepaniak, M. J., Datskos, P. G. 2004 Cantilever transducers as a platform for chemical and biological sensors *Review of Scientific Instruments* **75** 2229-2253
- Paik, W.-P., Genshaw, M. A., Bockris, J. O. M. 1970 The adsorption of anions at the solid-solution interface *J. Phys. Chem.* **74** 4266-4275
- Raiteri, R., Butt, H. J. 1995 Measuring electrochemically induced surface stress with an atomic force microscope *J. Phys. Chem.* **99** 15728-15732