



**HAL**  
open science

# Influence de la conductivité sur la microbalance à quartz en milieu liquide. Mise au point d'un capteur de dépôt induit par effet thermique.

Philippe Rousseau

## ► To cite this version:

Philippe Rousseau. Influence de la conductivité sur la microbalance à quartz en milieu liquide. Mise au point d'un capteur de dépôt induit par effet thermique. . Acoustique [physics.class-ph]. Université Paris VI, 2002. Français. NNT : 2002PAO66324 . tel-01496980

**HAL Id: tel-01496980**

**<https://theses.hal.science/tel-01496980>**

Submitted on 28 Mar 2017

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI

Spécialité :

ACOUSTIQUE PHYSIQUE

présentée par

**Monsieur Philippe ROUSSEAU**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI**

Sujet de la thèse :

**INFLUENCE DE LA CONDUCTIVITÉ SUR LA MICROBALANCE À  
QUARTZ EN MILIEU LIQUIDE. MISE AU POINT D'UN CAPTEUR DE  
DÉPOT INDUIT PAR EFFET THERMIQUE.**

soutenue le 05 septembre 2002

devant le jury composé de :

**Madame Myriam FISCHER**

**Monsieur Rémi BRENDEL**

**Monsieur Frédéric COHEN-TÉNOUDJI**

**Monsieur Jacques DÉTAINT**

**Monsieur Jean-Michel COLIN**

**Monsieur Claude GABRIELLI**

**Présidente**

**Rapporteur**

**Rapporteur**

**Examineur**

**Examineur**

**Directeur de thèse**

## **REMERCIEMENTS**

*Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury, qui ont accepté de consacrer une partie de leur temps à l'examen de ce manuscrit :*

Madame Myriam FISCHER,  
Monsieur Rémi BRENDEL,  
Monsieur Frédéric COHEN-TÉNOUDJI,  
Monsieur Jacques DÉTAINT,  
Monsieur Jean-Michel COLIN.

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie (LPLE-UPR15 du CNRS). Je tiens tout d'abord à adresser mes vifs remerciements à Monsieur M. KEDDAM, Directeur de Recherche du CNRS et directeur du laboratoire, ainsi qu'à son prédécesseur, Monsieur M. FROMENT, Directeur de Recherche Émérite au CNRS, pour avoir bien voulu m'y accueillir.*

*J'exprime toute ma gratitude à Monsieur C. GABRIELLI, Directeur de Recherche au CNRS, qui m'a intégré dans son équipe et a dirigé mes recherches.*

*Ma reconnaissance s'adresse tout particulièrement à Monsieur F. HUET, Directeur de Recherche au CNRS, et Monsieur A. ZAREMBOVITCH, Professeur Émérite à l'Université Paris VI.*

*Ma reconnaissance s'adresse également à Monsieur H. PERROT, Chargé de Recherche au CNRS et coencadrant de ce travail.*

*Je tiens à remercier la société TOTAL-FINA-ELF pour son engagement, à la fois financier et scientifique, dans la partie technologique du projet.*

*J'aimerais tout particulièrement remercier les personnes qui ont témoigné de leurs encouragements quotidiens pendant le déroulement du projet : Madame S. JOIRET, Messieurs G. POINDESSOUS, R. JAOUHARI, M. TLILI, S. BORENSZTAJN et F. GANNE.*

*Je remercie également Messieurs : G. FOLCHER, D. ROSE, A. BULLIER, J.P. TOQUÉ et J.L. PERNIERE pour leur participation aux développements techniques du montage.*

*Je remercie également Madame M.C. BERNARD pour les mesures d'épaisseur de dépôt, et Madame LENAIN, du Laboratoire d'Optique des Solides, pour ses mesures de diffraction optique sur les quartz.*

*Je ne saurais oublier toutes les personnes du laboratoire qui ont fait preuve de sympathie, et qui ont su maintenir une bonne ambiance tout au long de ces quatre années de thèse.*

# TABLE DES MATIERES

<b>REMERCIEMENTS</b> .....	2
<b>TABLE DES MATIERES</b> .....	4
<b>TABLE DES ILLUSTRATIONS</b> .....	11
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	14
<b>LISTE DES VARIABLES</b> .....	15
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	18
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	27
<b>PREMIERE PARTIE : ETUDE THEORIQUE DE LA MICROBALANCE</b> .....	29
<b>CHAPITRE I : ETAT DE L'ART DE LA MICROBALANCE À QUARTZ</b> .....	31
<b>1. Introduction</b> .....	31
<b>2. Caractéristiques piézoélectriques du quartz</b> .....	31
2.1 <i>L'effet piézoélectrique</i> .....	31
2.2 <i>Présentation du quartz</i> .....	32
2.3 <i>La structure cristalline du quartz alpha</i> .....	32
2.4 <i>Coupes du quartz et modes de vibration des ondes de volume</i> .....	33
2.5 <i>Principaux types de capteurs piézoélectriques utilisés en microbalance</i> .....	35
2.5.1 <i>Microbalance à quartz en mode de cisaillement d'épaisseur : TSM</i> .....	36
2.5.2 <i>Microbalance à onde de surface : SAW</i> .....	37
2.5.3 <i>Capteur à dispositif APM</i> .....	38
2.5.4 <i>Résonateur FPW</i> .....	38
2.6 <i>Applications de la microbalance</i> .....	39
<b>3. Rappel des équations fondamentales</b> .....	39
3.1 <i>Introduction</i> .....	39
3.1.1 <i>Notations du calcul tensoriel</i> .....	40
3.2 <i>Equations générales de comportement</i> .....	41
3.3 <i>Equations générales de la mécanique des milieux continus</i> .....	42
3.3.1 <i>Ondes élastiques dans les matériaux homogènes</i> .....	43
3.3.2 <i>Onde plane dans un milieu multicouche</i> .....	44
3.4 <i>Equations de la mécanique des fluides</i> .....	46
3.5 <i>Equations constitutives d'un matériau piézoélectrique</i> .....	46
3.6 <i>Matrices associées aux tenseurs</i> .....	47
(a) <i>Tenseur de Christoffel piézoélectrique</i> .....	49

<b>4. Modèle théorique pour le quartz sans dépôt .....</b>	<b>49</b>
4.1 <i>Modèle du circuit équivalent de Butterworth-Van Dyke</i> .....	49
4.1.1 Présentation du modèle .....	49
4.1.2 Calcul du circuit équivalent BVD à partir des équations fondamentales .....	52
4.1.2.1 Hypothèses du modèle BVD .....	52
4.1.2.2 Admittance du quartz infini sans dépôt .....	53
4.1.2.3 Equivalence électrique entre la réponse du quartz et celle du circuit BVD .....	55
4.2 <i>Etude de l'admittance électroacoustique du quartz par le modèle BVD</i> .....	57
4.2.1 Fréquences caractéristiques .....	59
4.2.1.1 Définition .....	59
4.2.1.2 Détermination analytique des fréquences .....	60
<b>5. Modèles théoriques du quartz avec dépôt .....</b>	<b>61</b>
5.1 <i>Modèles mécaniques sans étude de l'effet piézoélectrique</i> .....	61
5.1.1 Modèle de Sauerbrey : dépôts minces .....	61
5.1.2 Modèle de Behrndt et Love pour les dépôts épais.....	62
5.1.3 Modèle à deux couches de Miller et Bolef.....	62
5.1.4 Modèle de Kanazawa pour le quartz au contact d'un liquide.....	64
5.2 <i>Modèles tenant compte de la piézoélectricité du quartz</i> .....	65
5.2.1 Etude de Reed, Kanazawa et Kaufman <sup>29</sup> .....	65
5.2.2 Modèle de Martin pour un quartz recouvert d'un film rigide en milieu liquide.....	66
(a) Etude du circuit équivalent obtenu à partir du modèle .....	68
(b) Détermination de la valeur de la capacité mot ionnelle .....	70
5.2.3 Modèle des lignes de transmission : Mason-Rosenbaum .....	71
5.2.3.1 Présentation .....	71
5.2.3.2 Application du modèle par Granstaff et Martin .....	72
5.2.3.3 Application du modèle par Valentin et Filiâtre .....	74
<b>6. Etude des modes propres de vibration du quartz : modèle de Tiersten <sup>33</sup> .....</b>	<b>75</b>
6.1 <i>Présentation du modèle théorique</i> .....	75
6.2 <i>Système d'équations pour un quartz soumis à une excitation électrique</i> .....	76
6.2.1 Système général .....	76
6.2.2 Système d'équations modifié pour l'étude des modes de vibration .....	77
6.3 <i>Détermination des modes propres de vibration</i> .....	78
6.4 <i>Calcul de l'amplitude des modes forcés et de l'admittance</i> .....	80
<b>7. Piégeage d'énergie par métallisation partielle.....</b>	<b>83</b>
7.1 <i>Introduction</i> .....	83
7.2 <i>Relation de couplage entre les parties métallisée et non métallisée</i> .....	84
7.3 <i>Circuit électrique équivalent pour un quartz partiellement métallisé</i> .....	88
7.4 <i>Calcul de l'amplitude du déplacement et de l'admittance</i> .....	90
<b>8. Conclusion de la présentation générale du quartz oscillant.....</b>	<b>91</b>

## CHAPITRE II : DÉVELOPPEMENTS THÉORIQUES ET MODÉLISATIONS ..... 93

<b>1. Introduction.....</b>	<b>93</b>
<b>2. Adaptation du modèle de Tiersten à l'étude de la microbalance .....</b>	<b>93</b>
2.1 Formulation de la fréquence de résonance au deuxième ordre de précision en $M_0$	94
2.2 Prise en compte de la masse dans le calcul de l'admittance .....	95
2.3 Hypothèses particulières pour la microbalance en milieu liquide .....	95
2.3.1 Dépôts non rigides : masse dépendante de la fréquence.....	95
2.3.1.1 Définition d'une masse complexe à partir de l'impédance ramenée.	95
2.3.1.2 Calcul de l'amplitude des modes forcés et de l'admittance	96
2.3.2 Dépôts non symétriques sur les deux faces du quartz .....	97
2.4 Circuit électrique équivalent de la microbalance .....	99
(a) Applications : dépôt rigide et quartz au contact d'un liquide	100
2.5 Etude de la capacité mot ionnelle du quartz .....	101
2.5.1 Capacité mot ionnelle calculée à partir du Modèle de Martin.....	101
2.5.2 Influence de la taille limitée des électrodes sur la capacité mot ionnelle.....	104
2.6 Adaptation du circuit théorique BVD aux résultats expérimentaux.....	104
2.6.1 Circuit équivalent expérimental.....	104
2.6.2 Second circuit équivalent au circuit expérimental.....	105
<b>3. Modèles numériques en trois dimensions .....</b>	<b>107</b>
3.1 Introduction.....	107
3.2 Modèle semi-analytique de Détaint basé sur les modes propres de vibration.....	107
3.2.1 Introduction.....	107
3.2.2 Rappel de la modélisation proposée par Détaint <sup>35</sup> .....	108
3.2.2.1 Formulation théorique	108
3.2.2.2 Solutions particulières du déplacement pour les différentes zones du quartz	109
3.2.2.3 Détermination de la fréquence propre de vibration globale	111
3.2.2.4 Calcul de l'amplitude de vibration et de l'admittance du quartz	112
3.2.3 Résultats obtenus. ....	113
3.2.3.1 Calcul des fréquences de résonance	113
3.2.3.2 Profil du déplacement	113
3.2.3.3 Sensibilité différentielle en épaisseur	115
3.2.3.4 Sensibilité radiale différentielle et vitesse à la surface du quartz	116
3.2.3.5 Masse limite pour les anharmoniques	117
3.3 Modélisation du quartz par la méthode des éléments finis.....	118
3.3.1 Introduction.....	118
3.3.2 Présentation générale des éléments finis adaptés à la piézoélectricité .....	118
3.3.2.1 Rappel des équations fondamentales	119
3.3.2.2 Mise en forme du problème théorique dans le cadre des éléments finis	119
3.3.2.3 Formulation matricielle du problème piézoélectrique	120
3.3.2.4 Etude de la vibration du quartz par le système matriciel	123

3.3.2.5	Code d'éléments finis Modulef	124
3.3.3	Mise en œuvre de la modélisation du quartz par éléments finis	125
3.3.3.1	Développements informatiques réalisés	125
(a)	Adaptations du code Modulef pour le calcul en complexe	125
(b)	Calcul de l'admittance électrique du quartz	125
(c)	Ressources mémoire nécessaires	126
3.3.3.2	Valeurs numériques des coefficients	126
3.3.3.3	Symétries du problème	128
3.3.4	Résultats obtenus et comparaisons avec d'autres modèles	129
3.3.4.1	Coefficient de sensibilité différentielle radiale	130
3.3.5	Conclusion de l'étude par éléments finis	131
<b>4.</b>	<b>Influence de la conductivité de la solution sur la réponse de la microbalance...</b>	<b>132</b>
4.1	<i>Présentation du problème de la conductivité</i>	132
4.1.1	Rappel du modèle de la capacité statique additionnelle	134
4.1.2	Montage du quartz avec un joint torique	137
4.1.3	Limites du modèle du circuit équivalent additionnel	138
4.1.4	Prise en compte du résonateur lié à la patte de connexion	139
4.2	<i>Etude du quartz infini au contact d'un électrolyte</i>	140
4.2.1	Rappel du modèle proposé par Dazhong et al.	140
4.2.2	Etude des modes propres de vibration pour le quartz à électrode séparée	142
4.2.2.1	Equivalence avec le modèle de Dhazong	148
4.2.3	Piégeage d'énergie pour un quartz au contact avec une solution conductrice	149
4.2.4	Fréquence propre de vibration	150
4.2.5	Amplitude du déplacement et admittance du quartz	150
4.3	<i>Quartz avec une électrode supérieure de taille limitée</i>	152
4.4	<i>Comparaison des résultats expérimentaux, théoriques et modélisés par éléments finis</i>	155
4.5	<i>Cas particulier du quartz ayant une grande électrode immergée</i>	156
4.6	<i>Conclusion de l'étude de l'influence de la conductivité de la solution sur la réponse de la microbalance</i>	157

## **SECONDE PARTIE : ADAPTATION DE LA MICROBALANCE A L'ETUDE DES DEPOTS INDUITS PAR EFFET THERMIQUE ..... 159**

### **CHAPITRE III : MISE AU POINT D'UNE MICROBALANCE À QUARTZ CHAUFFÉ..... 161**

<b>1.</b>	<b>Généralités sur l'entartrage</b>	<b>161</b>
1.1	<i>Variétés cristallines du carbonate de calcium</i>	162
1.2	<i>Equilibres calco-carboniques</i>	162
1.3	<i>Equilibres carboniques</i>	163

1.3.1	Paramètres analytiques de l'eau.....	164
<b>1.4</b>	<b><i>Etat de l'art de l'étude de l'entartrage</i></b> .....	<b>165</b>
1.4.1	Présentation des méthodes d'entartrage.....	165
	(a) Méthodes de précipitation en volume	165
	(b) Méthode d'entartrage par voie électrochimique	166
1.4.2	Méthodes d'analyse et d'investigation .....	166
1.4.2.1	Mesure de la masse déposée	167
1.4.2.2	Dosage des ions Ca <sup>2+</sup>	168
<b>2.</b>	<b>Présentation du sujet d'étude.....</b>	<b>168</b>
<b>3.</b>	<b>Description de la cellule à jet .....</b>	<b>169</b>
3.1	<i>Rappels généraux de dynamique des fluides et des transferts</i> .....	169
3.2	<i>Hydrodynamique de la cellule à jet</i> .....	170
3.2.1	Alimentation en liquide de la cellule .....	174
<b>4.</b>	<b>Essais préliminaires de chauffage et de la mesure de température.....</b>	<b>174</b>
4.1	<i>Chauffage</i> .....	174
4.1.1	Introduction.....	174
4.1.2	Chauffage par filament incandescent.....	175
4.1.2.1	Lampe à longue distance	175
4.1.2.2	Filament incandescent à très faible distance	175
4.1.2.3	Filament incandescent avec pâte conductrice	176
4.1.3	Fluide caloporteur .....	176
4.1.4	Chauffage par effet Joule dans l'électrode externe .....	177
4.2	<i>Mesure de la température</i> .....	177
4.2.1	Introduction.....	177
4.2.2	Mesure de température de surface par une méthode électrochimique.....	178
4.2.3	Choix de la sonde de température.....	179
4.2.4	Principe du thermocouple : effet thermoélectrique .....	180
<b>5.</b>	<b>Développements réalisés .....</b>	<b>182</b>
5.1	<i>Fabrication des électrodes du quartz</i> .....	182
5.1.1	Electrode de chauffage.....	182
	(a) Choix des matériaux pour l'électrode de chauffage	183
	(b) Géométrie de l'électrode chauffante	184
5.1.2	Electrodes de thermocouple sur la face immergée du quartz .....	185
5.1.2.1	Montage des électrodes	185
5.1.3	Fabrication des électrodes de quartz.....	186
5.2	<i>Supports de quartz et connexions électriques</i> .....	188
	(a) Support de quartz	188
	(b) Connexions pour le thermocouple	189
	(c) Connexions pour les électrodes non immergées	190
5.3	<i>Oscillateur</i> .....	191
5.3.1	Introduction.....	191
5.3.2	Description générale des oscillateurs.....	191

5.3.3	Conditions de maintien d'une oscillation entretenue.....	192
5.3.4	Oscillateur expérimental.....	195
<b>5.4</b>	<b>Régulation de température.....</b>	<b>195</b>
5.4.1	Introduction.....	195
5.4.2	Description du régulateur WATLOW988.....	196
5.4.2.1	Sortie du régulateur.....	198
<b>5.5</b>	<b>Montage électrique général.....</b>	<b>200</b>
<b>6.</b>	<b>Résultats expérimentaux.....</b>	<b>202</b>
6.1	Influence de la température sur la fréquence du quartz.....	202
6.2	Effet d'une forte température sur la structure cristalline des quartz.....	205
6.3	Profil de température à la surface du quartz.....	206
6.4	Expériences d'entartrage thermique.....	207
6.4.1	Conditions expérimentales.....	207
6.4.2	Mise en évidence du phénomène de dégazage de l'air dissous.....	207
6.4.2.1	Présentation du problème de dégazage à chaud des gaz dissous.....	207
	(a) Expérience d'entartrage en tuyau.....	209
	(b) Entartrage thermique sur électrode d'or massive.....	209
6.4.2.2	Traitements envisagés pour supprimer le dégazage.....	210
	(a) Expérience en cellule hydrodynamique longitudinale.....	210
	(b) Dégazage préalable de la solution de carbonate de calcium.....	210
	(c) Cyclage potentiométrique de l'électrode de dépôt.....	211
	(d) Traitement au chloroforme de la surface de dépôt en or.....	211
6.4.3	Courbes de fréquence obtenues pour quelques expériences d'entartrage.....	212
	(a) Expérience à puissance constante.....	214
	(b) Expérience à pH constant.....	215
6.5	Conclusion de l'étude de la microbalance à quartz chauffé.....	215
	<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>217</b>
	<b>ANNEXE 1 : RAPPELS THÉORIQUES GÉNÉRAUX.....</b>	<b>219</b>
<b>1.</b>	<b>Orthogonalité des solutions des problèmes piézoélectriques.....</b>	<b>219</b>
1.1	Rappel de la définition générale des fonctions orthogonales.....	219
1.2	Relation d'orthogonalité appliquée aux modes de vibration piézoélectriques.....	220
1.2.1	Relation générale d'orthogonalité.....	220
1.2.2	Application aux modes de vibration des lames minces.....	221
1.2.3	Relation générale donnant l'amplitude de vibration des modes forcés.....	222
<b>1.</b>	<b>Amplitude du déplacement pour le quartz à électrodes symétriques.....</b>	<b>224</b>
<b>2.</b>	<b>Admittance d'un quartz avec piégeage d'énergie.....</b>	<b>226</b>
2.1	Relations d'orthogonalité.....	226
2.2	Calcul de l'amplitude des modes forcés et de l'admittance du quartz.....	228

<b>ANNEXE 2 : DÉVELOPPEMENTS ANALYTIQUES .....</b>	<b>230</b>
1. Calcul de la relation d'orthogonalité pour deux solutions identiques .....	230
2. Calcul détaillé de l'admittance pour un dépôt rigide et symétrique .....	232
2.1 Détermination des parties statique et motionnelle de l'admittance.....	232
2.2 Détermination de l'admittance au premier ordre d'approximation en $K_{26}^2$ et $M_d$ .....	234
3. Adaptation du modèle des modes propres pour la microbalance .....	235
3.1 Calcul de l'admittance pour une masse déposée dépendante de la fréquence....	235
3.2 Dépôts différents sur les deux faces du quartz .....	237
3.2.1 Solution du système homogène.....	237
3.2.2 Calcul de l'amplitude du déplacement des modes forcés .....	239
3.2.3 Admittance du quartz à électrodes dissymétriques.....	241
4. Quartz au contact d'une solution conductrice .....	242
4.1 Fréquences propres de vibration .....	242
4.1.1 Quartz avec deux électrodes séparées.....	246
4.2 Amplitude des modes forcés .....	246
4.3 Admittance du quartz au contact d'un électrolyte.....	248
4.4 Equivalence avec la formule de l'admittance calculée par un circuit électrique....	250
4.5 Quartz monté avec deux électrodes métalliques, au contact d'un électrolyte .....	253
5. Partie imaginaire de l'admittance de deux circuits R//C connectés en série .....	254
5.1 Simulation numérique.....	257
6. Rotation du circuit équivalent .....	258
7. Dérivation en $\omega$ de la relation de l'impédance motionnelle obtenue par Martin	260
<b>ANNEXE 3 : CONSTANTES ET DÉFINITIONS .....</b>	<b>262</b>
1. Définitions de quelques nombres adimensionnels.....	262

## **TABLE DES ILLUSTRATIONS**

Figure I-1 : Structure élémentaire du réseau cristallin du quartz et cristal représenté avec ses axes principaux.....	33
Figure I-2 : Modes de vibration du quartz.....	34
Figure I-3 : Schémas des coupes du quartz avec et sans angle de rotation. ....	35
Figure I-4 : Sensibilité en température de la fréquence de résonance pour différentes coupes du quartz.....	36
Figure I-5 : Schéma d'un quartz de coupe AT utilisé en microbalance. ....	36
Figure I-6 : Vue de dessus d'électrodes interdigitées.....	37
Figure I-7 : Vue en coupe d'un dispositif à ondes de surface (SAW).....	37
Figure I-8 : Vue en coupe d'un capteur à ondes de plaque <sup>6</sup> .....	38
Figure I-9 : Dispositif à ondes FPW.....	39
Figure I-10 : Schéma de l'onde plane au passage de l'interface entre deux milieux. ....	45
Figure I-11 : Circuit électrique équivalent du quartz du modèle BVD.....	50
Figure I-12 : Schéma du quartz infini étudié par le modèle BVD simplifié. ....	52
Figure I-13 : Partie réelle de l'admittance en fonction de la fréquence.....	58
Figure I-14 : Admittance du quartz dans le plan de Nyquist, avec indication des fréquences caractéristiques.....	59
Figure I-15 : Schéma du modèle à deux couches mécaniques du quartz recouvert d'un film. 63	
Figure I-16 : Circuit équivalent d'une microbalance à quartz chargée par une couche massive et un liquide (modèle de Martin).....	69
Figure I-17 : Modèle de Mason à 2 ports d'une couche non-piézoélectrique (adapté de Rosenbaum).....	71
Figure I-18 : Modèle de Mason à 3 ports pour un matériau piézoélectrique (adapté de Rosenbaum).....	72
Figure I-19 : Schéma du quartz infini du modèle de Tiersten.....	76
Figure I-20 : Quartz à deux électrodes rectangulaires infinies.....	84
Figure I-21 : Abaque de Shockley, donnant le nombre de modes de vibration en fonction de la fréquence adimensionnelle et des paramètres géométriques de la zone métallisée. ....	87
Figure I-22 : Amplitudes de l'onde pour l'harmonique et le premier anharmonique. ....	87
Figure I-23 : Schéma du circuit électrique équivalent pour un quartz de coupe AT ayant une métallisation partielle sur la surface.....	89
Figure II-1 : Circuit électrique équivalent expérimental.....	105
Figure II-2 : Equivalence entre le circuit avec résistance série et celui avec rotation de la branche motionnelle.....	106

Figure II-3 : Collocation - précision dans l'estimation de la fréquence en fonction de l'ordre du calcul. ....	113
Figure II-4 : Collocation - profils de l'amplitude de l'onde pour les trois premiers modes de résonance. ....	114
Figure II-5 : Collocation - coefficient de sensibilité en fonction de l'épaisseur et du diamètre de l'électrode. ....	115
Figure II-6 : Collocation - déplacement de l'onde en surface et coefficient de sensibilité radiale (demi-diamètre selon l'axe Ox). Diamètre électrode : 5mm .....	117
Figure II-7 : Collocation - épaisseur limite de dépôt d'or permettant l'apparition du premier anharmonique de vibration.....	117
Figure II-8 : Fréquences en fonction du nombre de mailles en épaisseur. A gauche : 12 mailles en rayon. A droite : différence entre les maillages à 12 et 18 mailles en rayon. ....	130
Figure II-9 : Comparaison entre les coefficients de sensibilité radiale différentielle calculés par les éléments finis et par la méthode de collocation. ....	131
Figure II-10 : Courbes caractéristiques de fréquences et de capacité parallèle pour un quartz au contact d'un électrolyte. ....	132
Figure II-11 : Schéma des lignes de champ pour un quartz au contact d'un électrolyte. ....	134
Figure II-12 : Schéma du circuit équivalent du quartz au contact d'un électrolyte.....	135
Figure II-13 : Fréquence parallèle du quartz en présence d'électrolyte : comparaison entre l'expérience et la simulation basée sur le modèle de Josse, après ajustement de ls (extrait de Shana et Josse <sup>54</sup> ). ....	137
Figure II-14 : Montage d'un quartz avec joints toriques en mini-cellule à circulation. ....	138
Figure II-15 : Description schématique de l'interaction piézoélectrique entre l'électrode centrale et la patte de connexion. ....	140
Figure II-16 : Schéma du montage d'un quartz à électrode séparée et circuit électrique équivalent de l'ensemble quartz+solution.....	141
Figure II-17 : Paramétrage du quartz et de la solution pour le montage à électrode séparée. ....	143
Figure II-18 : Fonction de transfert quartz / potentiel d'électrodes, dans le montage à électrode séparée. ....	145
Figure II-19 : Circuit électrique équivalent, pour la pulsation propre d'un quartz au contact d'un électrolyte. ....	146
Figure II-20 : Quartz à électrodes rectangulaires dont l'électrode inférieure est infinie. ....	149
Figure II-21 : Géométries d'électrodes utilisées pour la modélisation numérique de l'influence de la conductivité. ....	153
Figure II-22 : Influence de la conductivité sur la résistance motionnelle, la capacité motionnelle, l'inductance motionnelle et l'angle de rotation du circuit motionnel. Résultats comparés des expériences, de la modélisation par éléments finis et de la simulation sous Mathcad. ....	155

Figure II-23 : Quartz à électrodes dissymétriques dont la grande électrode est immergée. ...	156
Figure III-1 : Schéma d'une cellule à jet .....	171
Figure III-2 : Schéma du profil de vitesse dans la cellule à jet.....	173
Figure III-3 : Potentiel d'équilibre du ferri-ferrocynaure en fonction de la température. ....	179
Figure III-4 : Schémas des effets thermoélectriques mis en jeu dans un thermocouple.....	180
Figure III-5 : Sensibilité en fonction de la température pour les thermocouples usuels. ....	181
Figure III-6 : Géométries de l'électrode de chauffage et des amenées de courant. ....	185
Figure III-7 : Disposition des électrodes du thermocouple (face immergée du quartz). ....	186
Figure III-8 : Photos du montage final des électrodes sur les deux faces du quartz.....	187
Figure III-9 : Support de quartz avec les pistes de cuivre et les passages de fil.....	189
Figure III-10 : Connexion des fils de thermocouple.....	190
Figure III-11 : a) Schéma de principe d'un oscillateur, b) oscillateur utilisé au laboratoire..	192
Figure III-12 : Schéma de la structure apparente du transistor.....	193
Figure III-13 : Histogramme des mesures en régulation de température.....	199
Figure III-14 : Schéma du montage électrique général.....	203
Figure III-15 : Sensibilité en température de la fréquence du quartz. ....	204
Figure III-16 : Dépôts de tartre au cours de la période de germination.....	207
Figure III-17 : Dépôt d'aragonite formant pied de bulle, et aiguille d'aragonite. ....	208
Figure III-18 : Vues globale et détaillée de dépôts de carbonate de calcium sur la paroi intérieure d'un tuyau.....	209
Figure III-19 : Dépôt thermique de carbonate de calcium sur électrode massive. ....	209
Figure III-20 : Photos d'aragonite obtenus par entartrage thermique après traitement de la surface de dépôt par du chloroforme .....	212
Figure III-21 : Courbe de fréquence pour l'entartrage de l'expérience n° 1. ....	213
Figure III-22 : Morphologie du dépôt de tartre dans l'expérience n° 1. Vue globale à gauche et vue de détail à droite. ....	213
Figure III-23 : Courbes de fréquence pour deux expériences consécutives à puissance constante.....	214
Figure III-24 : Vitesse d'entartrage à pH constant et température variable.....	215
Figure A-1 : Schéma électrique de deux circuits R//C connectés en série.....	255
Figure A-2 : Capacité parallèle apparente de l'ensemble composé de deux circuits R//C connectés en série.....	257

## ***LISTE DES TABLEAUX***

Tableau I-1 : Angles et modes de vibration des principales coupes de quartz.....	34
Tableau I-2 : Vitesse du son dans quelques matériaux solides. ....	44
Tableau I-3 : Tableau des fréquences caractéristiques du quartz. ....	61
Tableau II-1 : Solutions particulières ayant des propriétés de symétrie par inversion de x. ...	128
Tableau III-1: Valeurs des f.e.m de divers métaux, relativement au platine à 0 °C.....	182
Tableau A-1 : Définitions des nombres adimensionnels Re, Sc, Pr, Sh et Nu.....	262

## ***LISTE DES VARIABLES***

### **Majuscules latines :**

$\vec{B}$ : induction magnétique (V.s.m <sup>-2</sup> ).....	41
$C_0$ : capacité parallèle du quartz (F).....	49
$C_q$ : capacité statique de la patte de connexion d'une électrode du quartz (F).....	135
$C_s$ : capacité d'une solution électrolytique (F).....	134
$C_{qs}$ : capacité statique du quartz (F).....	54
$C_m$ : capacité motionnelle du quartz (F).....	49
$\vec{C}$ : contrainte (N.m <sup>-2</sup> ).....	41
$C_f$ : coefficient de Sauerbrey (Hz.m <sup>2</sup> .kg <sup>-1</sup> ).....	62
$\vec{D}$ : déplacement électrique (C.m <sup>-2</sup> ).....	41
$\vec{E}$ : champ électrique (V.m <sup>-1</sup> ).....	41
$\vec{H}$ : champ magnétique (A.m <sup>-1</sup> T).....	41
$I$ : courant pour l'excitation piézoélectrique du quartz (A).....	54
$K_{26}^2$ : constante de couplage électromécanique du quartz (adim.).....	54
$L_m$ : inductance motionnelle (H).....	49
$L_2$ : inductance motionnelle liée au liquide (H).....	69
$L_3$ : inductance motionnelle liée au dépôt rigide (H).....	69
$M_d$ : masse des dépôts rapportée à la masse du quartz pour le modèle de Tiersten (adim.).....	77
$Q$ : coefficient de qualité du quartz (adim.).....	51
$R_m$ : résistance motionnelle ( $\Omega$ ).....	49
$R_2$ : résistance motionnelle due au liquide ( $\Omega$ ).....	69
$R_{se}$ : résistance en série du quartz dans le 1 <sup>er</sup> modèle BVD expérimental ( $\Omega$ ).....	105
$R_s$ : résistance d'une solution électrolytique ( $\Omega$ ).....	134
$S_{ij}, S_I, \bar{\bar{S}}$ : tenseur des déformations (adim.).....	42
$S_q$ : surface des électrodes du quartz (m <sup>2</sup> ).....	54
$T_{ij}, T_I, \bar{\bar{T}}$ : tenseur des contraintes (N.m <sup>-2</sup> ).....	41
$\vec{T}_v$ : variation de contrainte engendrée par une onde progressive (N.m <sup>-2</sup> ).....	44
$V$ : potentiel d'excitation du quartz (V).....	53
$Y$ : admittance électrique (S).....	50
$Y_m$ : admittance électrique de la branche motionnelle du quartz (S).....	50
$Z, Z_T, Z_L, Z_0, Z_1, Z_2$ : impédances acoustiques (kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ).....	44
$Z(x)$ : impédance acoustique locale (kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ).....	45

$Z_r$  : impédance acoustique ramenée ( $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )..... 46

### **Minuscules latines :**

$a$ : coefficient de dissymétrie entre les masses déposées sur les deux faces du quartz (adim)..	97
$c, c_L, c_T$ : vitesse de propagation d'une onde ( $\text{m.s}^{-1}$ ).....	43
$c_{66}$ : constante de cisaillement pour le quartz en coupe AT ( $\text{N.m}^{-2}$ ) .....	53
$c_{66}^c$ : écriture en complexe de la constante de cisaillement $c_{66}$ ( $\text{N.m}^{-2}$ ) .....	53
$\bar{c}_{66}$ : constante de rigidité ( $c_{66}$ ) durcie ( $\text{N.m}^{-2}$ ).....	54
$c_{jklm}, c_{IJ}$ : tenseur des constantes élastiques ( $\text{N.m}^{-2}$ ).....	42
$c_q$ : vitesse de l'onde transversale dans le quartz pour le modèle de Sauerbrey ( $\text{m.s}^{-1}$ ).....	61
$e_{26}$ : coefficient de couplage piézoélectrique.....	53
$e_{ikl}$ : tenseur piézoélectrique ( $\text{C.m}^{-2}$ ) .....	47
$f_p$ : fréquence parallèle du quartz (Hz) .....	51
$f_q$ : fréquence de résonance du quartz du modèle de Sauerbry (Hz).....	61
$f_s$ : fréquence série du quartz (Hz).....	51
$\bar{g}$ : accélération de la pesanteur ( $\text{m.s}^{-2}$ ) .....	46
$h$ : demi-épaisseur du quartz (m).....	52
$h'$ : demi-épaisseur du dépôt sur le quartz (m).....	61
$\vec{i}$ : densité de courant ( $\text{A.m}^{-2}$ ).....	41
$\vec{k}$ : vecteur d'onde ( $\text{m}^{-1}$ ) .....	43
$\hat{k}$ : nombre d'onde ( $\text{m}^{-1}$ ) .....	45
$\hat{k}_e$ : nombre d'onde dans l'eau ( $\text{m}^{-1}$ ).....	64
$\hat{k}_f$ : nombre d'onde dans le film ( $\text{m}^{-1}$ ).....	63
$\hat{k}_q$ : nombre d'onde dans le quartz ( $\text{m}^{-1}$ ).....	63
$m_q$ : masse par unité de surface pour le quartz ( $\text{kg.m}^{-2}$ ).....	62
$m_f$ : masse par unité de surface pour le dépôt sur le quartz ( $\text{kg.m}^{-2}$ ).....	62
$\vec{n}$ : normale à la surface (adim).....	41
$r$ : rapport entre les capacités statique et motionnelle du quartz (adim.) .....	60
$t$ : temps (s).....	43
$u_i$ : déplacement mécanique (m).....	41
$u_i^0$ : amplitude du déplacement mécanique (m).....	43
$\vec{v}$ : vitesse dérivée du déplacement mécanique ( $\text{m.s}^{-1}$ ).....	44
$x_1, x_2, x_3$ : coordonnées spatiales (m).....	40

### **Majuscules grecques :**

$\Delta_n$ : différence entre $n\pi/2$ et la phase de l'onde dans le quartz (rad) .....	55
$\Gamma_{ik}$ : tenseur de Christoffel ( $N.m^{-2}$ ) .....	43
$\bar{\Gamma}_{ik}$ : tenseur de Christoffel piézoélectrique ( $N.m^{-2}$ ) .....	49
$\Lambda(\Lambda_r, \Lambda_i)$ : paramètre lié au dépôt dans le modèle de Martin (adim.) .....	67
$\psi$ : variation de phase de l'onde dans le quartz (modèle de Martin) (adim.) .....	67
$\xi, \xi_1, \xi_2, \xi_3$ : nombres d'ondes dans l'étude du piégeage d'énergie ( $m^{-1}$ ) .....	85

### **Minuscules grecques :**

$\alpha$ : angle du 'rotateur' dans la branche motionnelle du circuit BVD (adim.) .....	105
$\delta$ : profondeur de pénétration de l'onde dans un liquide (m) .....	64
$\delta_{em}$ : épaisseur équivalente du liquide rigidement lié au quartz (m) .....	65
$\varepsilon$ : permittivité diélectrique ( $F.m^{-1}$ ) .....	42
$\varepsilon_0$ : permittivité diélectrique du vide ( $F.m^{-1}$ ) .....	42
$\varepsilon_{ik}^S$ : tenseur de permittivité diélectrique ( $F.m^{-1}$ ) .....	47
$\eta$ : viscosité de l'eau ( $kg.m^{-1}.s^{-1}$ ) .....	46
$\eta_q$ : viscosité du quartz ( $kg.m^{-1}.s^{-1}$ ) .....	53
$\eta_e$ : viscosité de l'eau ( $kg.m^{-1}.s^{-1}$ ) .....	64
$\varphi$ : potentiel électrique (V) .....	41
$\lambda$ : longueur d'onde pour la vibration de résonance du quartz (m) .....	55
$\mu$ : perméabilité magnétique ( $F^{-1}.s^2.m^{-1}$ ) .....	42
$\rho_Q$ : densité volumique de charge électrique ( $C.m^{-3}$ ) .....	41
$\rho_q$ : masse volumique du quartz ( $kg.m^{-3}$ ) .....	53
$\rho_e$ : masse volumique de l'eau ( $kg.m^{-3}$ ) .....	64
$\rho'$ : masse volumique du dépôt sur le quartz ( $kg.m^{-3}$ ) .....	61
$\sigma$ : conductivité électrique ( $S.m^{-1}$ ) .....	42
$\omega$ : pulsation de vibration (Hz.rad) .....	43
$\omega_c$ : pulsation de résonance fondamentale dans le modèle du piégeage d'énergie (Hz.rad) ....	85
$\xi_M$ : fraction imaginaire du coefficient $\bar{c}_{66}$ dans le modèle de Martin (adim.) .....	68

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. **IEEE GROUP ON SONICS AND ULTRASONICS.** "ANSI-IEEE Std 176-1978". *IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics*, **SU-31 part II**, p1-55 (1984).
2. **A. J. RICCO et S. J. MARTIN.** "Thin metal film characterization and chemical sensors: monitoring electronic conductivity, mass loading and mechanical properties with surface acoustic wave devices". *Thin Solid Films*, **206** (1-2), p94-101 (1991).
3. **D. AMATI, D. ARN, N. BLOM, M. EHRAT, J. SAUNOIS et H. M. WIDMER.** "Sensitivity and selectivity of surface acoustic wave sensors for organic solvent vapor detection". *Sens. Actuators, B*, **B7** (1-3), p587-591 (1992).
4. **S. M. CHANG, Y. IWASAKI, M. SUZUKI, E. TAMIYA, I. KARUBE et H. MURAMATSU.** "Detection of odorants using an array of piezoelectric crystals and neural-network pattern recognition". *Anal. Chim. Acta*, **249** (2), p323-329 (1991).
5. **S. J. MARTIN, A. J. RICCO, T. M. NIEMCZYK et G. C. FRYE.** "Characterization of SH acoustic plate mode liquid sensors". *Sens. Actuators*, **20** (3), p253-268 (1989).
6. **J. C. ANDLE, J. F. VETELINO, R. LEC et D. J. MCALLISTER.** "An acoustic plate mode immunosensor". *Ultrason. Symp. Proc.*, (1), p579-584 (1989).
7. **D. S. BALLANTINE, R. M. WHITE, S. J. MARTIN, A. J. RICCO, E. T. ZELLERS, G. C. FRYE, et H. WOHLTJEN.** "Acoustic Wave Sensors: Theory, Design, and Physicochemical Applications" (1997).
8. **W. H. KING, Jr.** "Using quartz crystals as sorption detectors. II". *Res. /Develop. (Chicago)*, **20** (5), p28-33 (1969).
9. **M. WÜNSCHE, H. MEYER, R. SCHUMACHER, S. WASLE et K. DOBLHOFER.** "Effect of the microstructure of copper films on the damping of oscillating quartz resonators". *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, **208**, p225-238 (1999).
10. **D. BOUCHÉ-PILLON.** "Etude et mise au point de transducteurs piézoélectriques ultrasensibles fonctionnant en milieu liquide". Thèse de Doctorat, **Université Paris VI**, p1-258 (1996).
11. **H. EHAHOUN.** "Conception et réalisation d'un capteur de corrosion pour métaux massifs basé sur un transducteur piézoélectrique". Thèse de Doctorat, **Université Paris VI**, p1-202 (2001).
12. **A. JANSHOFF, H.-J. GALLA et C. STEINEM.** "Piezoelectric mass-sensing devices as biosensors-An alternative to optical biosensors?". *Angewandte Chemie International Edition*, **22** (39), p4004-4032 (2000).

13. **K. BIZET.** "Etude et développement d'une microbalance à quartz pour la réalisation d'un immunocapteur. Application à la détection d'antigène en milieu liquide". Thèse de doctorat, **Université Paris VI**, p1-177 (1997).
14. **R. OLTRA et O. EFIMOV.** "Calibration of an electrochemical quartz crystal microbalance during localized corrosion". *Journal of the Electrochemical Society*, **141**, p1838-1842 (1994).
15. **C. GABRIELLI, J. J. GARCIA-JARENO, M. KEDDAM, H. PERROT et F. VICENTE.** "Ac-Electrogravimetry Study of Electroactive Thin Films. I. Application to Prussian Blue". *Journal of Physical Chemistry B*, **106** (12), p3182-3191 (2002).
16. **C. T. LYNCH et EDITOR.** "CRC Handbook of Materials Science, Vol. 1: General Properties" (1974).
17. **E. DIEULESAINT et D. ROYER.** "Ondes élastiques dans les solides. Application au traitement du signal" (1974).
18. **R. BECHMANN.** "Contour modes of square plates excited piezoelectrically and determination of elastic and piezoelectric coefficients". *Proceedings of the Physical Society*, **B64**, p323-337 (1951).
19. **K. S. VAN DYKE.** "The electric network equivalent of a piezoelectric resonator". *Physical Review*, **25**, p895-896 (1925).
20. **G. Z. SAUERBREY.** "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung". *Zeitschrift Für Physik*, **155**, p206-222 (1959).
21. **H. K. PULKER.** "Factors influencing the accuracy of a quartz-crystal-oscillator as a thickness monitor for thin film deposition". *Thin Solid Films*, **1**, p400-402 (1968).
22. **J. G. MILLER et D. I. BOLEF.** "Acoustic Wave Analysis of the Operation of Quartz-Crystal Film Thickness Monitors". *Journal of Applied Physics*, **39** (12), p5815-5816 (1968).
23. **C.-S. LU et O. LEWIS.** "Investigation of film-thickness determination by oscillating quartz resonators with large mass load". *Journal of Applied Physics*, **43** (11), p4385-4390 (1972).
24. **T. NOMURA et A. MINEMURA.** "Behavior of a piezoelectric quartz crystal in an aqueous solution and its use for the determination of minute amounts of cyanide". *Nippon Kagaku Kaishi*, (10), p1621-1625 (1980).
25. **T. NOMURA et M. OKUHARA.** "Frequency shifts of piezoelectric quartz crystals immersed in organic liquids". *Anal. Chim. Acta*, **142**, p281-284 (1982).
26. **K. K. KANAZAWA et J. G. GORDON.** "The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with a liquid". *Analytica Chimica Acta*, **175**, p99-105 (1985).

27. **Z. LIN, R. M. HILL, H. T. DAVIS et M. D. WARD.** "Determination of wetting velocities of surfactant superspreaders with the quartz crystal microbalance". *Langmuir*, **10** (11), p4059-4068 (1994).
28. **Z. LIN et M. D. WARD.** "Determination of contact angles and surface tensions with the quartz crystal microbalance". *Analytical Chemistry*, **68** (8), p1285-1291 (1996).
29. **C. E. REED, K. K. KANAZAWA et J. H. KAUFMAN.** "Physical description of a viscoelastically loaded AT-cut quartz resonator". *Journal of Applied Physics*, **68** (5), p1993 (1990).
30. **S. J. MARTIN, V. E. GRANSTAFF et G. C. FRYE.** "Characterization of a quartz crystal microbalance with simultaneous mass and liquid loading". *Analytical Chemistry*, **63**, p2272-2281 (1991).
31. **J. F. ROSENBAUM.** "Bulk acoustic wave theory and devices" (1988).
32. **V. E. GRANSTAFF et S. J. MARTIN.** "Characterization of a thickness-shear mode quartz resonator with multiple nonpiezoelectric layers". *Journal of Applied Physics*, **75**, p1319-1329 (1994).
33. **H. F. TIERSTEN.** "Analysis of intermodulation in thickness-shear and trapped energy resonators". *Journal of the Acoustical Society of America*, **57** (3), p667-681 (1975).
34. **H. F. TIERSTEN.** "Linear piezoelectric plate vibrations" (1969).
35. **J. DÉTAINT, J. SCHWARTZEL, C. JOLY et J.-C. JUMAS.** "Modèle tridimensionnel des résonateurs plans à électrodes de géométrie arbitraire : application au quartz et à la berlinite". *1er Forum Temps-Fréquence*, (1987).
36. **W. SHOCKLEY, D. R. CURRAN et D. J. KONEVAL.** "Trapped-energy modes in quartz filter crystals". *Journal of the Acoustical Society of America*, **41** (4,2), p981-993 (1966).
37. **A. BALLATO.** "Transmission-line analogs for stacked piezoelectric crystal devices". *26th Annual Frequency Control Symposium*, p86-91 (1972).
38. **R. A. PASTORE.** "A new characterization technique for lossy piezoceramic resonators". Doctor of Philosophy, **Faculty of the Stevens Institute of Technology**, p1-148 (2000).
39. **M. SCHMID, E. BENES, W. BURGER et V. KRAVCHENKO.** "Motional capacitance of layered piezoelectric thickness-mode resonators". *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **38**, p199-206 (1991).
40. **A. ARNAU, T. SOGORB et Y. JIMENEZ.** "A continuous motional series resonant frequency monitoring circuit and a new method of determining Butterworth-Van Dyke parameters of a quartz crystal microbalance in fluid media". *Rev. Sci. Instrum.*, **71** (6), p2563-2571 (2000).

41. **C. GABRIELLI, M. KEDDAM et R. TORRESI.** "Calibration of the electrochemical quartz crystal microbalance". *Journal of the Electrochemical Society*, **138** (9), p2657-2660 (1991).
42. **J. BACSKAI, G. LANG et G. INZELT.** "Quartz crystal microbalance response of polymer films with uneven thickness coated on electrodes". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **319**, p55-69 (1991).
43. **B. A. MARTIN et H. E. HAGER.** "Velocity profile on quartz crystals oscillating in liquids". *Journal of Applied Physics*, **65** (7), p2630-2635 (1989).
44. **H. F. TIERSTEN.** "Analysis of trapped-energy resonators operating in overtones of coupled thickness shear and thickness twist". *Journal of the Acoustical Society of America*, **59** (4), p879-888 (1976).
45. **D. S. STEVENS et H. F. TIERSTEN.** "An analysis of doubly rotated quartz resonators utilizing essentially thickness modes with transverse variation". *Journal of the Acoustical Society of America*, **79** (6), p1811-1826 (1986).
46. **L. WIMMER, S. HERTL, J. HEMETSBERGER et E. BENES.** "New method of measuring vibration amplitudes of quartz crystals". *Revue of Science Instrumentation*, **55** (4), p605-609 (1984).
47. **R. OLTRA et O. EFIMOV.** "Local sensitivity of an electrochemical quartz crystal microbalance : spatial localization of the low frequency mode". *Revue of Science Instrumentation*, **66** (2), p1136-1141 (1995).
48. **P. J. CUMPSON et M. P. SEAH.** "The quartz crystal microbalance; radial/polar dependence of mass sensitivity both on and off the electrodes". *Measurement Science and Technology*, **1** (7), p544-555 (1990).
49. **P. CHALLANDE.** "Cours de DEA : Eléments Finis". (1996).
50. "Documentation MODULEF". **7** (1999).
51. **R. A. ETCHENIQUE et T. BUHSE.** "Anomalous behaviour of the quartz crystal microbalance in the presence of electrolytes". *the Analyst Communication*, **125**, p785-787 (2000).
52. **M. YANG et M. THOMPSON.** "Perturbation of the electrified interface and the response of the thickness-shear mode acoustic wave sensor under conductive liquid loading". *Analytical Chemistry*, **65**, p3591-3597 (1993).
53. **M. RODAHL, F. HÖÖK et B. KASEMO.** "QCM operation in liquids: an explanation of measured variations in frequency and Q factor with liquid conductivity". *Analytical Chemistry*, **68** (13), p2219-2227 (1996).
54. **Z. A. SHANA et F. JOSSE.** "Quartz crystal resonators as sensors in liquids using the acoustoelectric effect". *Analytical Chemistry*, **66** (13), p1955-1964 (1994).

55. **C. ZHANG et J. F. VETELINO.** "Bulk acoustic wave sensors for sensing measurand-induced electrical property changes in solutions". *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **48** (3), p773-778 (2001).
56. **P. KERN et D. LANDOLT.** "Effect of the diffuse double layer on the interpretation of EQCM results in dilute NaClO<sub>4</sub> solutions". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **500**, p170-177 (2001).
57. **V. TSIONSKY, L. DAIKHIN et E. GILEADI.** "Response of the electrochemical quartz crystal microbalance for gold electrodes in double-layer region". *Journal of the Electrochemical Society*, **143** (7), p2240-2245 (1996).
58. **J. KONDOH, M. NAKAMURA, Y. MATSUI et S. SHIOKAWA.** "Water recognition using SH-SAW sensors". *Technical Digest of the 12th Sensor Symposium*, p175-178 (1994).
59. **J. KONDOH et S. SHIOKAWA.** "SH-SAW devices as effective identification system for liquids". *1994 IEEE International Ultrasonics Symposium*, (1994).
60. **T. FUKUI, K. SAITO, J. KONDOH, S. SHIOKAWA et H. SUZUKI.** "Simultaneous measurements of viscosity, conductivity and permittivity in liquid samples using integrated SH-SAW sensor system". *Technical Digest of the 13th Sensor Symposium*, p237-240 (1995).
61. **Y. LEE, Z. A. SHANA et F. JOSSE.** "Sensitivity of various critical frequencies of a QCR sensor in dilute electrolytes". *Ultrasonics Symposium*, p633-638 (1994).
62. **S. DAZHONG, H. MINGSHAN, N. LIHUA et Y. SHOUZHUO.** "Equivalent circuits of piezoelectric quartz crystals in a liquid and liquid properties. Part 2. A unified equivalent circuit model for piezoelectric sensors". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **371**, p117-125 (1994).
63. **S. DAZHONG, L. SONG, K. QI, N. LIHUA et Y. SHOUZHUO.** "Frequency characteristics of an electrode-separated piezoelectric crystal sensor in contact with a liquid". *the Analyst Communication*, **118**, p1143-1147 (1993).
64. **H. MINGHUI, S. DAZHONG, C. LAI MAN et Y. MENGUSU.** "Correlations of the impedance parameters and conductivity and permittivity of liquid and gel phases in a series piezoelectric quartz crystal sensor". *Sensors and Actuators B*, **72**, p21-27 (2001).
65. **N. GACHE.** "Rôle des formes hydratées du carbonate de calcium dans la rupture de l'état métastable des solutions sursaturées". Thèse de Doctorat, **Université Montpellier II** (1998).
66. **G. POINDESSOUS.** "Etude de la germination-croissance du carbonate de calcium par voie électrochimique. influence de la teneur en oxygène et du transport de matière". Thèse de Doctorat, **Université Pierre et Marie Curie**, p1-217 (1998).
67. **H. ROQUES.** "Fondements théoriques du traitement chimique des eaux" (1990).

68. **L. N. PLUMMER et E. BUSENBERG.** "The solubilities of calcite, aragonite, and vaterite in carbon dioxide-water solutions between 0 and 90.degree.C, and an evaluation of the aqueous model for the system calcium carbonate-carbon dioxide-water". *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46** (6), p1011-1040 (1982).
69. **C. W. DAVIES.** "Ion association" (1962).
70. **J. LÉDION, S. MEBROUK, C. SEZNEC et H. JULLIEN.** "Modification du pouvoir entartrant de l'eau par chauffage micro-ondes". *Journal Européen D'Hydrologie*, **30**, p13-34 (1999).
71. **H. ELFIL et H. ROQUES.** "Role of hydrate phases of calcium carbonate on the scaling phenomenon". *Desalination*, **137** (1-3), p177-186 (2001).
72. **Q. YANG, Y. LIU, A. GU, J. DING et Z. SHEN.** "Investigation of induction period and morphology of CaCO<sub>3</sub> fouling on heated surface". *Chemical Engineering Science*, **57** (6), p921-931 (2002).
73. **L. J. SIMPSON.** "Short communication. Electrochemically generated CaCO<sub>3</sub> deposits on iron studied with FTIR and Raman spectroscopy". *Electrochimica Acta*, **43** (16-17), p2543-2547 (1998).
74. **J. LÉDION.** "Obtention et étude de dépôts minéraux protecteurs formés par voie électrolytique sur des surfaces métalliques". Thèse de doctorat, **Université Pierre et Marie Curie**, p1-172 (1977).
75. **A. KHALIL.** "Méthodologies d'évaluation du pouvoir entartrant des eaux et de l'efficacité des procédés antitartre". Thèse de Doctorat, **Université Pierre et Marie Curie** (1994).
76. **M. ZIDOUNE.** "Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par diverses méthodes électrochimiques". Thèse de Doctorat, **Université Pierre et Marie Curie** (1996).
77. **C. GABRIELLI, M. KEDDAM, A. KHALIL, G. MAURIN, H. PERROT, R. ROSSET et M. ZIDOUNE.** "Quartz crystal microbalance investigation of electrochemical calcium carbonate scaling". *Journal of the Electrochemical Society*, **145** (7), p2386-2396 (1998).
78. **C. GABRIELLI, G. MAURIN, G. POINDESSOUS et R. ROSSET.** "Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process". *Journal of Crystal Growth*, p236-250 (1999).
79. **N. ANDRITSOS, A. J. KARABELAS et P. G. KOUTSOUKOS.** "Morphology and Structure of CaCO<sub>3</sub> Scale Layers Formed under Isothermal Flow Conditions". *Langmuir*, **13** (10), p2873-2879 (1997).
80. **N. ANDRITSOS, M. KONTOPOULOU, A. J. KARABELAS et P. G. KOUTSOUKOS.** "Calcium Carbonate Deposit Formation under Isothermal Conditions". *The Canadian Journal Of Chemical Engineering*, **74**, p911-919 (1996).

81. **C. GABRIELLI, M. KEDDAM, G. MAURIN, H. PERROT, R. ROSSET et M. ZIDOUNE.** "Estimation of the deposition rate of thermal calcareous scaling by the electrochemical impedance technique". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **412**, p189-193 (1996).
82. **S. XU, C. A. MELENDRES, J. H. PARK et M. A. KAMRATH.** "Structure and morphology of electrodeposited CaCO<sub>3</sub> : X-Ray diffraction and microscopy studies". *Journal of the Electrochemical Society*, p3315-3323 (1999).
83. **C. GABRIELLI, R. JAOUHARI, S. JOIRET et G. MAURIN.** "In situ Raman spectroscopy applied to electrochemical scaling. Determination of the structure of vaterite". *Journal of Raman Spectroscopy*, **31**, p1-5 (2000).
84. **E. DALAS et P. G. KOUTSOUKOS.** "Calcium carbonate scale formation on heated metal surfaces". *Geothermics*, **18**, p83-88 (1989).
85. **A. KHALIL, C. COLIN, C. GABRIELLI, M. KEDDAM et R. ROSSET.** "Water scaling tendency and chemical antiscaling treatment efficiency characterization by impedance measurements and scanning electron microscopy". *C. R. Acad. Sci. , Ser. II*, **316** (1), p19-24 (1993).
86. **M. EUVRARD et C. FILIATRE.** "Scaling: follow-up in situ on a metallic electrode". *Journal Europeen D'Hydrologie*, **30** (1), p35-46 (1999).
87. **M. EUVRARD, C. FILIATRE et E. CRAUSAZ.** "A cell to study in situ electrocrystallization of calcium carbonate". *Journal of Crystal Growth*, **216** (1-4), p466-474 (2000).
88. **O. DEVOS, C. GABRIELLI et B. TRIBOLLET.** "Nucleation-growth processes of scale crystallization under electrochemical reaction investigated by in situ microscopy". *Electrochemical and Solid-State Letters*, **4** (10), pC73-C76 (2001).
89. **H. CACHET, O. DEVOS, G. FOLCHER, C. GABRIELLI, H. PERROT et B. TRIBOLLET.** "In situ investigation of crystallization processes by coupling of electrochemical and optical measurements: application to CaCO<sub>3</sub> deposit". *Electrochemical and Solid-State Letters*, **4** (4), pC23-C25 (2001).
90. **C. DUFFAU, J.-P. TURCHET et A. SANDRA.** "Etude thermo-chimique de l'entartrage à l'aide du Scalmatic-batch". *L'Eau, l'Industrie, Les Nuisances*, **186**, p50-55 (1998).
91. **D. HASSON, M. AVRIEL, W. RESNICK, T. ROZENMAN et S. WINDREICH.** "Mechanism of calcium carbonate scale deposition on heat-transfer surfaces". *Industrial Engineering on Chemistry Fundamentals*, **7**, p59-65 (1968).
92. **C. W. TURNER et D. W. SMITH.** "Calcium Carbonate Scaling Kinetics Determined from Radiotracer Experiments with Calcium-47". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37** (2), p439-448 (1998).

93. **V. BOUET.** "Interaction particules isolantes / électrode : mise en oeuvre de méthodes électrochimiques. Application aux revêtements composites électrolytiques". Thèse de Doctorat, **Université Paris VI** (1994).
94. **F. BALERAS.** "Un capteur électrochimique pour la mesure locale d'un champ de vitesse tridimensionnel. Réalisation par des techniques microélectroniques et application à l'étude de l'écoulement dans une cellule à jet". Thèse de Doctorat, **Université Paris XI**, p1 (1995).
95. **N. FRÖSSLING.** *Lunds. Univ. Arsskr.*, **35** (4) (1940).
96. **H. SCHRADER.** *Ver. Dtsch. Ing.*, **B27**, p484 (1961).
97. **D. T. CHIN et C. H. TSANG.** "Mass transfer to an impinging jet electrode". *Journal of the Electrochemical Society*, **125** (9), p1461-1470 (1978).
98. **I. CITTI.** "Effet de la température sur les mécanismes interfaciaux en électrochimie. Développement d'une nouvelle technique d'impédance : impédance thermoélectrochimique". Thèse de doctorat, **Université de Reims Champagne-Ardenne**, p1-145 (1997).
99. **J.-F. LIZÉE.** "Développement d'une technique de relaxation de température en électrochimie". Thèse de 3ème cycle, **Université Pierre et Marie Curie** (1983).
100. **B. PARZEN et A. BALLATO.** "Design of crystal and other harmonic oscillators" (1983).
101. **H. EHAHOUN, C. GABRIELLI, M. KEDDAM, H. PERROT et P. ROUSSEAU.** "Performances and Limits of a Parallel Oscillator for Electrochemical Quartz Crystal Microbalances". *Analytical Chemistry*, **74** (5), p1119-1127 (2002).
102. **J.-M. FLAUS.** "La régulation industrielle" (30-9-1994).
103. **P. BORNE et G. DAUPHIN-TANGUY.** "Analyse et régulation des processus industriels. Tome 1 : régulation continue" (1993).
104. **J. J. BOY et P. L. GUZZO.** "Ferrobielastic twinning in quartz crystal : experimental measurements". *Ann. Chim. (Paris)*, **22** (8), p617-622 (1997).
105. **L. E. CROSS et R. E. NEWNHAM.** U.(United States Dept.of the Navy)"Method of making Ferroelectric crystals having tailored domain patterns". **76-693808** (693808), p35 (1976).
106. **T. L. ANDERSON, R. E. NEWNHAM et L. E. CROSS.** "Coercive stress for ferrobielastic twinning in quartz". *Proc. Annu. Freq. Control Symp.*, **31**, p171-177 (1977).
107. **T. UNO.** "Acoustic wave devices using artificial twin quartz plates". *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1*, **35** (5B), p2975-2979 (1996).

108. **T. UNO.** "Transient phenomenon of twin formation in quartz plates". *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1*, **36** (5B), p3000-3003 (1997).
109. **S. NOGE et T. UNO.** "Formation of artificial twinning quartz plate with x-axis inversion area by laser beam irradiation". *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1*, **38** (7A), p4250-4253 (1999).
110. **S. NOGE et T. UNO.** "Twinning of a quartz plate at low temperature using a laser beam". *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers, Short Notes & Review Papers*, **39** (5B), p3056-3059 (2000).
111. **A. ANGOT.** "Compléments de Mathématiques à l'usage des ingénieurs de l'électrotechnique et des télécommunications" (1961).

## ***INTRODUCTION GENERALE***

L'objectif initial de ce travail a consisté en la mise au point d'un capteur piézoélectrique, classiquement désigné par le terme de microbalance à quartz, destiné à étudier les mécanismes mis en jeu dans l'entartrage des canalisations des échangeurs thermiques industriels. Le phénomène étudié est bien connu de tout un chacun, puisque c'est celui qui provoque l'obstruction des tuyaux des cafetières électriques, engendrait un épais dépôt au fond des bouilloires de nos anciens, et, plus dangereusement, peut provoquer la chute des chauffe-eaux par alourdissement de l'appareil après accumulation de matière entartrante, principalement composée de carbonate de calcium,  $\text{CaCO}_3$ . Comme outil d'étude de ce phénomène, la microbalance est utilisée depuis une dizaine d'années en milieu liquide, et elle a permis d'obtenir de nombreux résultats à la fois nouveaux et variés. La méthode d'entartrage utilisée dans les études avec microbalance est une méthode de laboratoire désignée par l'expression « méthode d'entartrage accéléré », dont le principe est de réduire l'oxygène dissous par voie électrochimique pour provoquer la précipitation du  $\text{CaCO}_3$  et, éventuellement, d'autres sels dissous. La réaction mise en jeu n'existe pas dans les conditions naturelles, ce qui reste le point d'objection principal de la méthode, car les mécanismes étudiés ne sont pas considérés a priori comme représentatifs du processus naturel d'entartrage thermique. L'approche permettant de résoudre ce problème est de provoquer le dépôt de tartre par un effet thermique au lieu d'une réaction électrochimique, ce qui impose de chauffer la surface sur laquelle s'effectue le dépôt. En microbalance, la surface de dépôt étant un quartz, le seul procédé envisageable est donc l'utilisation d'une microbalance à quartz chauffé. L'objectif de notre travail a donc été de développer ce dispositif.

Les conditions de fonctionnement du quartz dans ce nouveau montage étant originales et a priori délicates, nous nous sommes efforcés de comprendre au mieux les différents aspects du comportement piézoélectrique du cristal de quartz. En consultant différents travaux sur la microbalance, nous avons constaté qu'il demeurait un certain nombre de problèmes encore mal compris, et en nous appuyant sur un modèle théorique encore peu exploré, nous avons découvert qu'il existait une approche permettant d'obtenir une solution à ces problèmes. Ainsi, l'effet de la taille limitée des électrodes et l'influence de la conductivité de la solution sur la réponse de la microbalance peuvent être étudiées et quantifiées de façon précise. D'ailleurs, de nombreuses expériences réalisées au laboratoire d'électrochimie LPLE, où sont

## *INTRODUCTION GENERALE*

---

utilisées des solutions ioniques conductrices, étaient restées sans interprétation, ce qui a limité leur exploitation par les mesures gravimétriques. Pour obtenir ces solutions et les comparer à l'expérience, nous avons à la fois approfondi l'étude théorique du quartz mais également mis en oeuvre des modèles de simulations numériques, en particulier par éléments finis.

Le travail d'étude fondamentale sur le quartz, initialement marginal, est finalement devenu d'un volume comparable au projet initial de développement du quartz chauffé. Le mémoire est donc découpé en deux parties relativement indépendantes : la première est une étude théorique de la microbalance et la seconde est consacrée à l'étude de faisabilité du dispositif et à sa réalisation pratique. La première partie est elle-même découpée en deux chapitres : le premier est une présentation des travaux déjà existants portant sur la microbalance et le deuxième est une description de notre travail original. La deuxième partie est constituée du troisième chapitre.

***PREMIERE PARTIE : ETUDE THEORIQUE DE LA  
MICROBALANCE***



# **CHAPITRE I : ETAT DE L'ART DE LA MICROBALANCE À QUARTZ**

## **1. Introduction**

Dans ce premier chapitre, nous allons effectuer une présentation générale de la microbalance à quartz, en montrant tout d'abord ses domaines d'utilisation puis en présentant les modèles décrivant son comportement. La dernière partie du chapitre est le rappel d'un modèle, dit des modes propres de vibration, qui n'a pas été utilisé jusqu'à présent dans le domaine des microbalances. Dans la suite du manuscrit, nous montrerons précisément l'intérêt de l'extension de ce modèle à l'étude de la microbalance.

## **2. Caractéristiques piézoélectriques du quartz**

### **2.1 L'effet piézoélectrique**

En 1880, les frères Curie ont découvert l'effet piézoélectrique direct : une contrainte mécanique sur un cristal engendre une différence de potentiel électrique entre les faces du cristal. Ils ont ensuite démontré que cet effet ne peut se produire que pour les cristaux n'ayant pas de centre de symétrie. Le matériau utilisé à l'époque était un quartz, et de nombreux autres composés naturels ou synthétiques l'ont depuis rejoint dans la liste des cristaux piézoélectriques. En 1881, à partir de principes thermodynamiques, Lippman a déduit l'effet piézoélectrique inverse : une différence de potentiel électrique appliqué sur les mêmes cristaux piézoélectriques engendre une contrainte dans le matériau.

En 1919, Cady a montré que l'effet piézoélectrique inverse permettait la fabrication d'oscillateurs très stables. Les vibrations mécaniques du cristal et celles de la différence de potentiel entre les faces externes sont à la même fréquence, et par un système électronique incorporant le quartz, il est possible d'entretenir les oscillations. L'ensemble cristal-système électronique externe fonctionne comme un oscillateur, qui s'accorde en régime permanent sur une fréquence très précise, dépendant du quartz pour l'essentiel et de l'électronique pour une part marginale.

### 2.2 Présentation du quartz

Le quartz est la forme cristallisée du dioxyde de silicium, de formule chimique  $\text{SiO}_2$ . La forme amorphe du même dioxyde est désignée communément sous le nom de silice et intervient dans la composition des silicates tels que les argiles, sables, marnes, etc.. Dans la croûte terrestre, l'élément silicium intervient pour 25%, les silicates pour 95 %, et le quartz pour 12%, ce qui en fait le minéral le plus répandu de l'écorce terrestre. Le quartz se présente sous formes de cristaux bien délimités, parfois minuscules quand ils sont insérés dans des roches comme le silex ou le granite, ou de grande taille dans les zones de gisements, leur masse pouvant alors dépasser la tonne. De par ses qualités particulières de résonateur, le quartz est exploité de façon très intense, ce qui a favorisé la mise au point d'une méthode de synthèse industrielle. Cette méthode, qui existe depuis 1947, est dite de croissance cristalline hydrothermale, et elle consiste à mettre dans une vapeur saturée en silice dissoute, entre 200°C et 400°C et sous une pression de plusieurs centaines de bars, un germe cristallin qui, en quelques semaines, s'épaissit en un barreau de plusieurs centimètres. Il est à noter que la vitesse de croissance est anisotrope, la vitesse suivant l'axe OZ pouvant être 3 fois supérieure à celle suivant l'axe OX, et la vitesse suivant l'axe OY étant négligeable (les axes sont décrits dans le paragraphe suivant). Tous les quartz industriels sont actuellement synthétiques. Les deux variétés de quartz, naturelle et synthétique, ont les mêmes propriétés physico-chimiques.

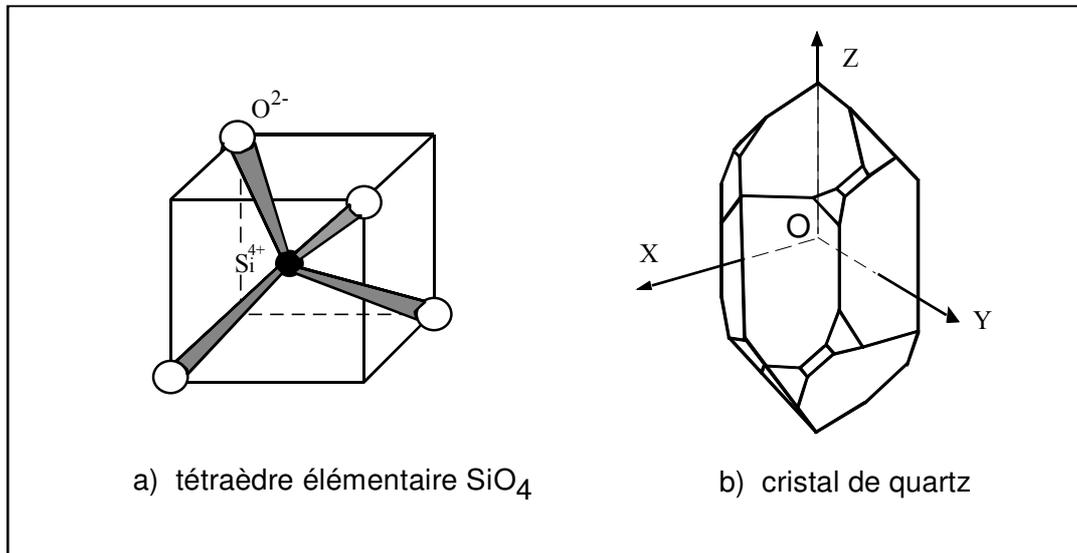
### 2.3 La structure cristalline du quartz alpha

Comme beaucoup de composés, le quartz change de structure cristalline avec la température. A température ambiante, il est cristallisé en une phase dite alpha, puis, à 573°C, il passe en phase bêta. Les quartz utilisés expérimentalement sont donc en phase alpha, et leur structure cristalline est du type trigonal 32, ce qui confère une apparence extérieure hexagonale (Figure I-1.b).

Chaque atome de silicium est entouré de quatre atomes d'oxygène et forme un tétraèdre de formule élémentaire  $\text{SiO}_4$  (Figure I-1.a). Un atome d'oxygène est commun à deux tétraèdres et ceux-ci sont joints entre eux par leurs sommets et disposés en hélices hexagonales autour des axes ternaires. L'hélice peut avoir les deux sens de rotation, ce qui distingue deux sous-groupes : la phase alpha droite et la phase alpha gauche. La désignation retenue vient du fait qu'un faisceau lumineux polarisé, émis à travers le quartz suivant l'axe OZ, voit sa polarisation subir une rotation proportionnelle à l'épaisseur traversée, dans le sens des aiguilles d'une montre ou le sens inverse, suivant justement le type de quartz, droite ou gauche. Pour cette raison, l'axe de rotation OZ est aussi désigné axe optique du quartz.

Les quartz synthétiques sont conçus en sorte qu'ils ne contiennent qu'une seule structure cristalline. A l'inverse, les quartz naturels révèlent le plus souvent un mélange de structures cristallines. Ils sont alors désignés en anglais par le mot « twinned », le qualificatif français plus général étant maclés. Le quartz maclé optique, aussi dénommé brésilien, est constitué de la juxtaposition intime de cristaux à rotation droite et gauche. Pour l'autre type de quartz

maclé, désigné électrique ou dauphiné, les cristaux juxtaposés se différencient par l'inversion de l'axe  $OX$ . En principe, le maillage des cristaux ne concerne que les quartz naturels, mais nous verrons, dans la partie III.6.2, qu'il peut se manifester sur les quartz synthétiques, dans certaines conditions expérimentales particulières.



*Figure I-1 : Structure élémentaire du réseau cristallin du quartz et cristal représenté avec ses axes principaux.*

#### **2.4 Coupes du quartz et modes de vibration des ondes de volume**

Le mode de vibration du quartz dépend de l'orientation du champ électrique par rapport aux axes cristallographiques. Pour éviter d'exciter plusieurs modes simultanément, le quartz est taillé en lame suivant une coupe favorisant un mode particulier. Les coupes sont repérées par les coordonnées angulaires de l'axe normal à la lame. Les modes de vibration les plus couramment utilisés sont décrits schématiquement Figure I-2.

Celui qui met en jeu les fréquences les plus basses, de 10 à 100 kHz, est le mode de flexion pour lequel toute la lame vibre à la façon d'un diapason. Le mode en allongement, ou extension-compression, a une fréquence comprise entre 50 à 600 kHz, et fait varier la longueur de la lame ainsi que son épaisseur. Le mode en cisaillement plan, de fréquence allant de 150 à 600 kHz, est voisin du précédent mais les déplacements se font suivant les diagonales du cristal. Le mode en cisaillement d'épaisseur, de fréquence comprise entre 1 et 100 MHz, provoque un déplacement relatif entre les deux faces de la lame.

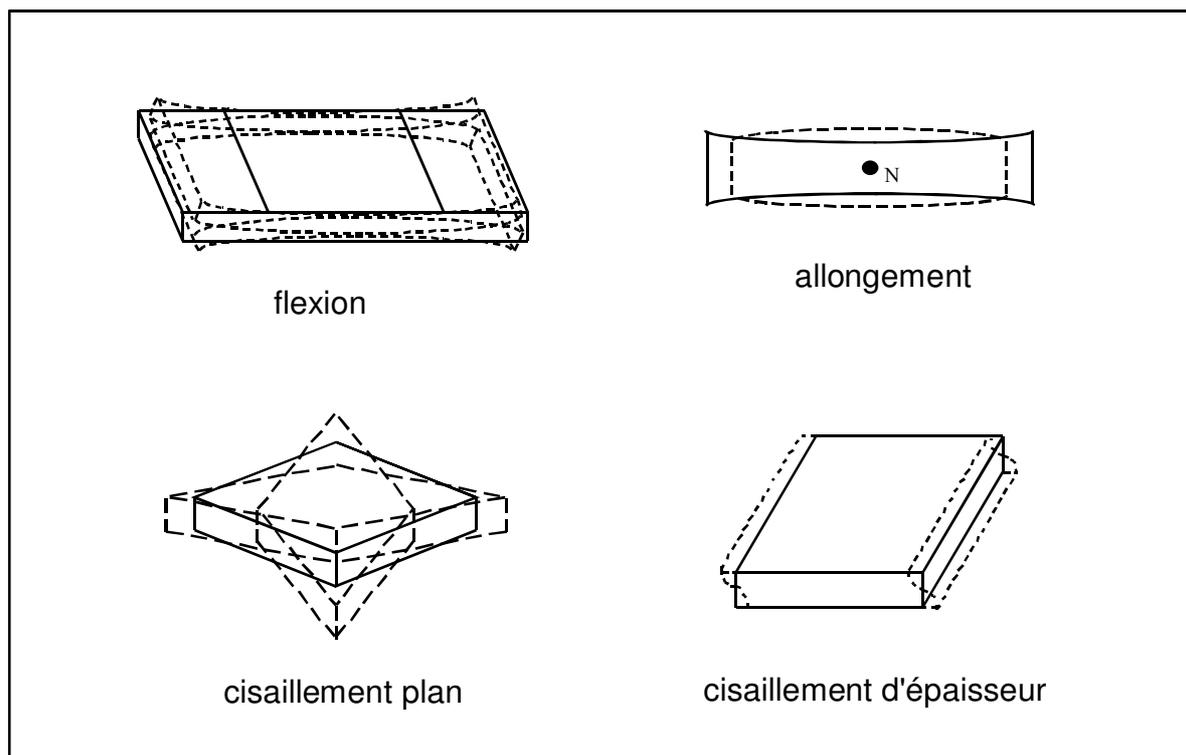


Figure I-2 : Modes de vibration du quartz.

Les principales coupes du quartz sont indiquées dans le Tableau I-1 et schématiquement décrites Figure I-3.

Coupe	Angle de rotation	Mode de vibration
AT	-35°12'	Cisaillement d'épaisseur
BT	+49°	Cisaillement plan
CT	-38°	Cisaillement plan
DT	+52°	Cisaillement plan
+5°X-cut	-66°	Allongement
-18.5°X-cut	57°	Allongement
GT	-51°/-45°	Allongement
+5°X-cut	-	Flexion
+5°X-cut 2 plates	-	Flexion
MT	-	Allongement
NT	-	Flexion

Tableau I-1 : Angles et modes de vibration des principales coupes de quartz.

Il est à noter que si la valeur absolue des angles de coupe a toujours fait l'objet d'un accord unanime, le signe de ces angles n'a été normalisé et définitivement fixé que récemment, par le standard IEEE 176-1978<sup>1</sup>. L'approche qui maintenait constante la valeur des paramètres physiques et inversait les systèmes de coordonnées suivant la rotation est donc, en principe, définitivement abandonnée. Nous avons indiqué les angles de coupe avec le signe recommandé par le standard IEEE.

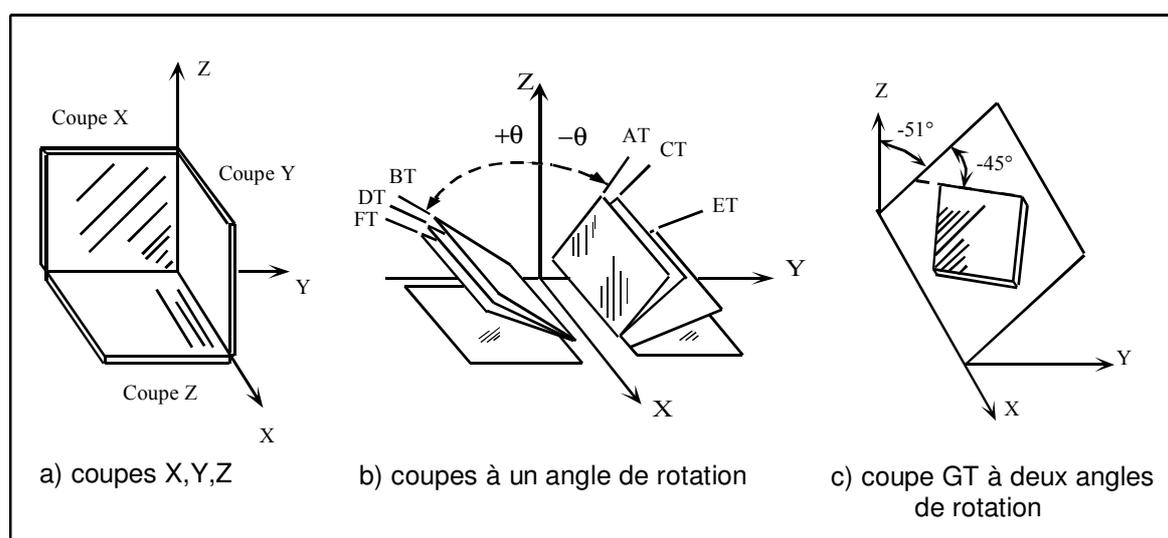


Figure I-3 : Schémas des coupes du quartz avec et sans angle de rotation.

Le critère final pour le choix précis de l'angle de coupe est souvent la réduction de la sensibilité de la fréquence de résonance à la variation de température. Cette sensibilité varie fortement avec l'angle et c'est pourquoi la valeur de ce dernier est calculée avec une grande précision.

Les coupes GT et AT offrent la meilleure stabilité en température (Figure I-4). Cette caractéristique et la plus grande simplicité de fabrication des coupes à un seul angle de rotation explique l'importance de l'utilisation industrielle de la coupe AT.

### 2.5 Principaux types de capteurs piézoélectriques utilisés en microbalance

Le débouché commercial essentiel pour le quartz oscillant est son utilisation comme référence de temps stable et bon marché. Les recherches et les études portant sur les modes de vibration précédemment décrits ont été effectuées avec cette approche métrologique. En 1959, Sauerbrey a inventé le concept de la microbalance, en montrant que la variation de la fréquence de résonance d'un quartz en coupe AT était proportionnelle à la masse déposée rigidement sur une de ses électrodes. Depuis cette date, de nouveaux types de résonateurs à quartz ont émergé, basés sur d'autres modes de vibration que ceux déjà présentés. Nous allons décrire les modes de vibration mis en œuvre dans les quatre types de microbalances les plus couramment rencontrés: TSM, SAW, APM, FPW.

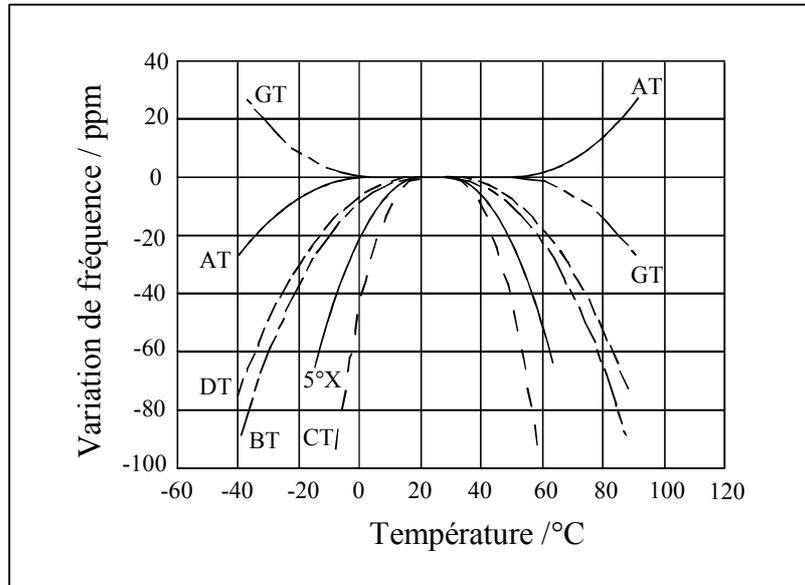


Figure I-4 : Sensibilité en température de la fréquence de résonance pour différentes coupes du quartz.

### 2.5.1 Microbalance à quartz en mode de cisaillement d'épaisseur : TSM

L'abréviation TSM vient de l'anglais « Thickness Shear Mode », désignant le mode de cisaillement d'épaisseur. Ce mode de vibration est en particulier mis en oeuvre dans les quartz en coupe AT utilisés dans les quartz d'horloge à l'origine des premières microbalances. Le cisaillement d'épaisseur est également le mode de vibration d'autres types de quartz, comme celui en coupe SC ayant deux angles de rotation. Le dispositif TSM est synonyme de l'expression « microbalance à quartz » ou QCM (de l'anglais Quartz Crystal Microbalance). Il reste toujours le plus utilisé pour sa simplicité d'utilisation et son faible coût de revient.

La fréquence de fonctionnement est fonction inverse de l'épaisseur du quartz, et elle diminue avec l'accroissement de la masse déposée sur une des faces. Un montage classique du quartz est décrit Figure I-5.

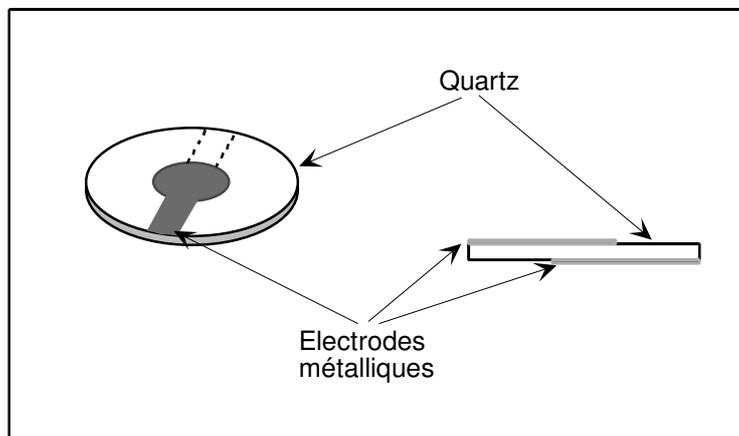


Figure I-5 : Schéma d'un quartz de coupe AT utilisé en microbalance.

Il apparaît deux disques centraux métalliques en vis-à-vis sur chacune des faces, qui sont soumis à une différence de potentiel sinusoïdal. La zone du quartz comprise entre les deux disques subit alors une vibration piézoélectrique entretenue. Les électrodes reliant les disques à l'extérieur du quartz ont un rôle de connexion électrique, théoriquement sans influence sur la vibration. Ce dispositif étant celui que nous avons utilisé, nous reviendrons plus précisément sur ses caractéristiques de fonctionnement dans la suite de ce document.

Pour une fréquence de 6 MHz, la sensibilité du capteur est :  $12 \text{ ng.cm}^{-2} \text{ Hz}^{-1}$ , ce qui équivaut à 15,7 Hz pour une épaisseur d'or uniforme de 1 Å.

### 2.5.2 Microbalance à onde de surface : SAW

SAW est l'abréviation de l'anglais « Surface Acoustic Wave », désignant les ondes acoustiques de surface. Les dispositifs SAW utilisent un montage particulier d'électrodes, dites électrodes interdigitées, ou IDT (de l'anglais Interdigital Transducer). Ce montage est constitué de l'imbrication de deux peignes minutieusement gravés (Figure I-6).

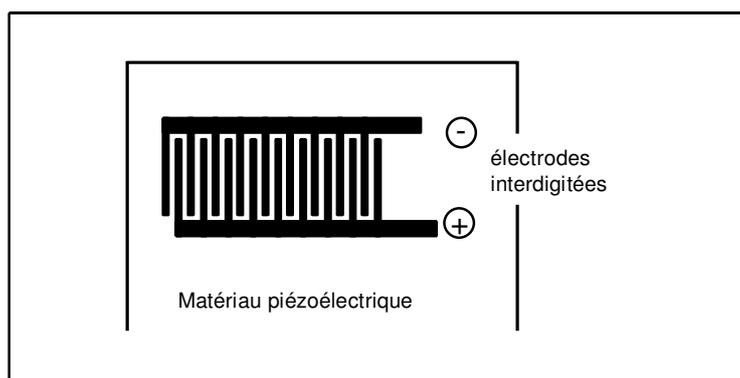


Figure I-6 : Vue de dessus d'électrodes interdigitées.

Les ondes SAW se propagent à la surface d'une lame piézoélectrique entre un système d'électrodes IDT excitatrices et un système d'électrodes IDT de mesure (Figure I-7).

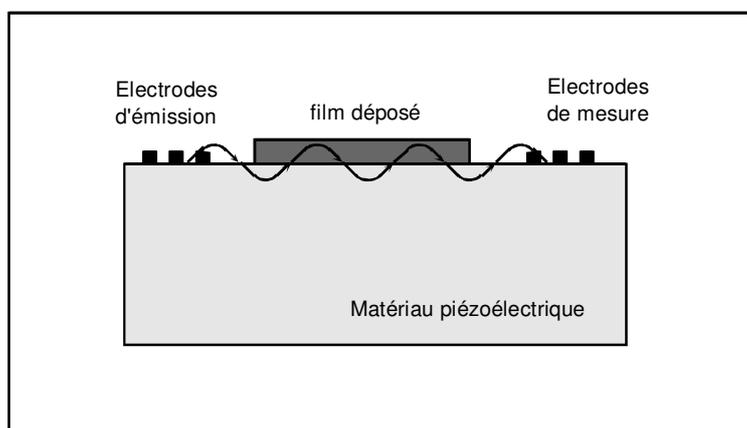


Figure I-7 : Vue en coupe d'un dispositif à ondes de surface (SAW).

La fréquence des ondes engendrées dépend de la distance entre les branches du peigne émetteur. Pour un capteur ainsi constitué, la zone utile est comprise entre les électrodes d'émission et les électrodes de réception car toute augmentation de masse dans cette zone diminue la vitesse de propagation de l'onde. Le dépôt et les électrodes étant situés sur la même face, l'emploi de ce capteur est limité au milieu gazeux<sup>2-4</sup>.

La fréquence des dispositifs SAW est comprise entre 30 et 500 MHz. Pour une fréquence de 100 MHz, la sensibilité du capteur est :  $44 \text{ pg.cm}^{-2} \text{ Hz}^{-1}$ .

### **2.5.3 Capteur à dispositif APM**

APM est l'abréviation de « Acoustic Plate Mode », qui signifie mode de vibration à onde de plaque. Le montage mécanique ressemble à celui des systèmes SAW, par l'utilisation des électrodes IDT, mais l'onde d'étude est une onde à réflexions multiples traversant une lame piézoélectrique, plus épaisse que celle des montages SAW (Figure I-8). Le sigle APM est souvent précédé de SH (« shear horizontal »), pour indiquer que la composante essentielle du déplacement est parallèle à la surface. La fréquence de l'onde analysée dépend à la fois de la géométrie des électrodes d'émission et de l'épaisseur de la lame piézoélectrique. La zone sensible du capteur est située sur la face opposée aux électrodes, ce qui facilite son utilisation en milieu liquide<sup>5</sup>. Ce dispositif nécessite une électronique délicate qui doit filtrer l'onde SAW et plusieurs ondes de plaque pour ne garder que l'onde d'étude.

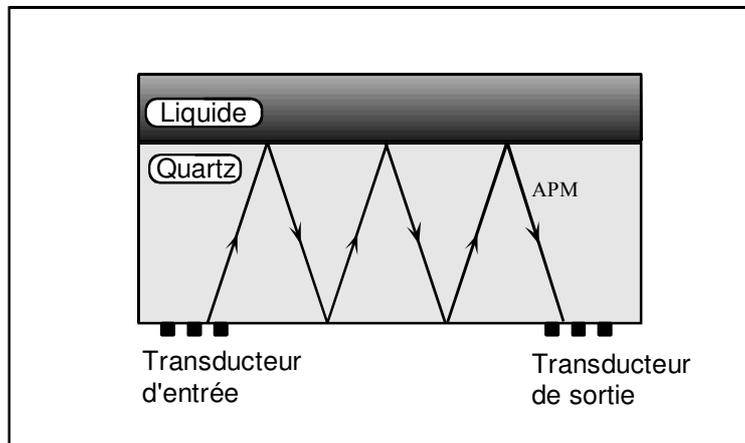


Figure I-8 : Vue en coupe d'un capteur à ondes de plaque<sup>6</sup>.

La fréquence de ce dispositif est comprise entre 25 et 200 MHz. La sensibilité est plus faible que pour un montage SAW de même fréquence (100 MHz) :  $1 \text{ ng.cm}^{-2} \text{ Hz}^{-1}$ .

### **2.5.4 Résonateur FPW**

FPW signifie « Flexural Plate Wave ». Le dispositif est composé d'une lame de quelques microns d'épaisseur excité par des électrodes IDT, mettant en jeu des ondes de Lamb se propageant entre les électrodes d'émission et de réception (Figure I-9).

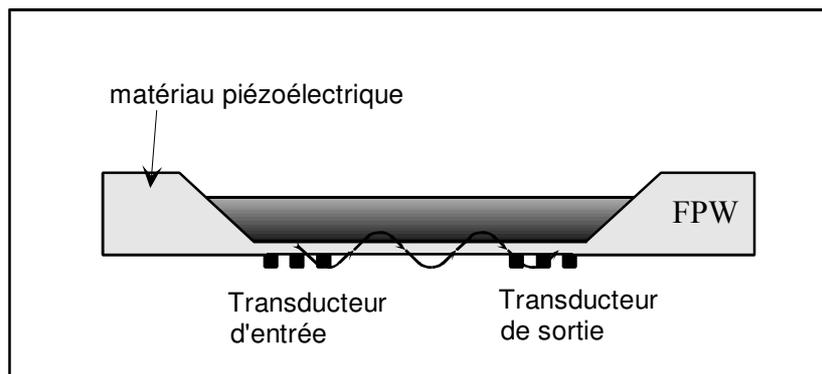


Figure I-9 : Dispositif à ondes FPW

La fréquence d'un tel dispositif, entre 1 et 5 MHz, est plus basse que pour les systèmes APM, ce qui procure moins de pertes visqueuses en milieu liquide<sup>7</sup>. La sensibilité, pour une fréquence d'étude de 5,5 MHz, est :  $0,5 \text{ ng.cm}^{-2} \text{ Hz}^{-1}$ .

### 2.6 Applications de la microbalance

Historiquement, la première application de la microbalance a été la mesure des épaisseurs des dépôts sous vide. En milieu non liquide, une autre utilisation est la détection des gaz par mesure de la masse adsorbée à la surface de l'électrode, avec des quartz en coupe AT<sup>4,8</sup>, ou avec des dispositifs à électrodes IDT pour augmenter la sensibilité<sup>3</sup>. En milieu liquide, la microbalance est utilisée dans la mesure des dépôts électrochimiques<sup>9</sup>, mais elle permet également de mesurer les paramètres de la solution : densité, viscosité, conductivité et permittivité diélectrique (*cf.* références citées par Bouché-Pillon<sup>10</sup>, Ehahoun<sup>11</sup>). Certaines propriétés de l'interface métal-solution sont également accessibles par la microbalance. Une application en forte expansion est l'utilisation de la microbalance comme capteur biologique. En greffant préalablement un anticorps sur la partie active du résonateur, il est ainsi possible de détecter si une solution contient l'antigène correspondant (*cf.* références de C.Steinem<sup>12</sup> et K.Bizet<sup>13</sup>).

Les mesures par microbalance permettent d'évaluer les gains de masse, mais également les pertes de matière, ce qui permet de l'utiliser comme capteur de corrosion en milieux gazeux ou liquide<sup>14</sup>. Associée à la mesure d'impédance électrochimique, et par la mise en œuvre des fonctions de transferts électrogravimétriques, elle permet aussi l'identification des espèces intervenant dans les expériences d'insertion ionique dans les polymères<sup>15</sup>.

## 3. Rappel des équations fondamentales

### 3.1 Introduction

Nous indiquons tout d'abord le cadre général dans lequel s'inscrivent les modèles qui seront présentés dans l'étude théorique du quartz, utilisé comme élément sensible d'une

microbalance en milieu liquide. Les équations utilisées sont celles de la mécanique classique, les milieux continus sont étudiés dans la limite du comportement élastique et les liquides sont newtoniens, obéissant à l'équation de Navier-Stokes. Il n'y a pas d'évènement transitoire brutal et la plupart des phénomènes sont étudiés en régime permanent, en particulier ceux soumis à des ondes de propagation. Les équations restent donc relativement simples.

Le formalisme le plus adapté pour la description des phénomènes mécaniques et piézoélectriques étant celui du calcul tensoriel, nous allons commencer par en rappeler quelques conventions d'écriture. Nous les utiliserons dans tout le manuscrit, sauf indication particulière. Cependant, pour désigner les axes, nous utiliserons indifféremment la convention  $Ox, Oy, Oz$ , ou celle,  $Ox_1, Ox_2, Ox_3$ , utilisée en calcul tensoriel. Après ce rappel, nous indiquerons les équations générales utilisées.

### 3.1.1 Notations du calcul tensoriel

Comme indiqué précédemment, les axes sont notés  $Ox_1, Ox_2, Ox_3$ , et les composantes d'un vecteur  $\vec{X}$  sont notées  $X_1, X_2, X_3$ . L'indice peut être une lettre dont la valeur est précisée auparavant :

$$i = 2, x_i = 1 \text{ est équivalent à } x_2 = 1.$$

Quand l'indice n'est pas précisé avant une relation, cette relation s'applique aux trois valeurs possibles de l'indice : 1, 2 et 3. Par exemple,  $E_i = -\frac{\partial \varphi}{\partial x_i}$  signifie :

$$E_1 = -\frac{\partial \varphi}{\partial x_1}, E_2 = -\frac{\partial \varphi}{\partial x_2}, \text{ et } E_3 = -\frac{\partial \varphi}{\partial x_3}$$

La dérivée  $\frac{\partial X_1}{\partial x_2}$  est notée également  $X_{1,2}$  et, de façon générale, la dérivée de la composante  $X_i$  par rapport à la variable  $x_j$  est notée  $X_{i,j}$ .

Les vecteurs sont des tenseurs d'ordre 1. Il existe des tenseurs d'ordre 2 notés  $T_{ij}$ , d'ordre 3 notés  $T_{ijk}$  etc... L'écriture d'un tenseur d'ordre  $n$  comprend  $n$  indices. Toutes les conventions décrites dans cette partie s'appliquent aux tenseurs d'ordre quelconque.

• La convention d'Einstein, sur la sommation implicite des indices muets, considère qu'un indice n'apparaissant que d'un seul côté d'une égalité est un indice de sommation. Par exemple :

$$D_i = e_{ikl} S_{kl} + \epsilon_{ik}^S E_k$$

signifie :

$$D_i = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 e_{ikl} S_{kl} + \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ik}^S E_k$$

• Sans détailler tous les opérateurs linéaires s'appliquant aux tenseurs, nous pouvons citer celui noté  $\overline{\text{grad}}$ , agissant sur un vecteur et donnant un tenseur du deuxième ordre. Il est plus communément désigné comme le gradient vectoriel. La forme matricielle s'écrit ainsi :

$$\text{matrice}(\overline{\text{grad}} \vec{v}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{\partial v_x}{\partial y} & \frac{\partial v_x}{\partial z} \\ \frac{\partial v_y}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{\partial v_y}{\partial z} \\ \frac{\partial v_z}{\partial x} & \frac{\partial v_z}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix}$$

### 3.2 Equations générales de comportement

Le déplacement mécanique est désigné par  $u_i$  et le potentiel électrique par  $\varphi$ . Les contraintes dans un matériau se calculent à partir du tenseur des contraintes  $T_{jk}$ , aussi noté  $\overline{T}$ . On rappelle que pour une surface dont la normale  $\vec{n}$  a pour composantes  $(n_1, n_2, n_3)$ , la contrainte  $n\vec{C}$  s'exerçant sur cette surface a pour composantes  $(C_1, C_2, C_3)$ , définies par:

$$C_j = T_{jk} n_k$$

$\rho$  désigne la masse volumique du matériau, et l'équation fondamentale de la dynamique s'écrit alors :

$$\vec{F} = m\vec{\gamma} \Rightarrow \iint_S C_i dS = \iint_S T_{ik} n_k dS = \iiint_V \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} dV$$

Par application du théorème de Green-Ostrogradski, nous avons la relation :

$$\iint_S T_{ik} n_k dS = \iiint_V \sum_{k=1}^3 \frac{\partial T_{ik}}{\partial x_k} dV$$

d'où l'équation locale : 
$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = T_{ik,k} = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial T_{ik}}{\partial x_k} \quad (1)$$

Le comportement électrique du matériau est gouverné par les équations de Maxwell. Pour mémoire, nous rappelons que si  $\vec{E}$  désigne le champ électrique,  $\vec{D}$  le déplacement électrique,  $\vec{H}$  le champ magnétique,  $\vec{B}$  l'induction magnétique,  $\vec{i}$  la densité de courant et  $\rho_Q$  la densité de charge électrique, ces équations s'écrivent :

$$\begin{aligned} \text{div}(\vec{D}) &= \rho_Q, & \overline{\text{rot}}(\vec{E}) &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \text{div}(\vec{B}) &= 0, & \overline{\text{rot}}(\vec{H}) &= \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{i} \end{aligned} \quad (2)$$

par ailleurs, les différentes variables sont reliées par les relations :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E}, \quad \vec{B} = \mu \vec{H}, \quad \vec{i} = \sigma \vec{E}$$

où :  $\epsilon$  est la permittivité diélectrique,  $\mu$  est la perméabilité magnétique, et  $\sigma$  est la conductivité électrique du matériau.

Dans le vide :  $\epsilon = \epsilon_0 = 8,854.10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ ,  $\mu = \mu_0 = 4\pi.10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$ ,  $\sigma = 0$

Nous montrerons, au paragraphe I.3.5, que seule la première équation (2) joue un rôle significatif dans les problèmes piézoélectriques classiques.

### 3.3 Equations générales de la mécanique des milieux continus

Le tenseur des déplacements  $S_{ij}$ , aussi noté  $\overline{S}$ , est défini par la relation :

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (3)$$

En se plaçant dans l'hypothèse des petites déformations élastiques, seul le comportement linéaire du matériau est pris en compte.  $T_{jk}$  et  $S_{ij}$  sont alors reliés par :

$$T_{jk} = c_{jklm} S_{lm} \quad (4)$$

où  $c_{jklm}$  est le tenseur des constantes élastiques.

Le tenseur  $c_{ijkl}$ , d'ordre 4 dans l'espace de dimension 3, doit théoriquement comporter 81 coefficients. Par construction du tenseur  $S_{ij}$ ,  $c_{ijkl}$  est invariant par permutation des deux derniers indices. A partir de (3) et (4), cette symétrie permet d'écrire :

$$T_{jk} = \frac{1}{2} c_{jklm} \frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{1}{2} c_{jklm} \frac{\partial u_m}{\partial x_l} = \frac{1}{2} c_{jklm} \frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{1}{2} c_{jkml} \frac{\partial u_m}{\partial x_l}$$

Les indices  $l$  et  $m$  étant muets, il existe la relation :  $c_{jklm} \frac{\partial u_l}{\partial x_m} = c_{jkml} \frac{\partial u_m}{\partial x_l}$ . D'où :

$$T_{jk} = c_{jkml} \frac{\partial u_m}{\partial x_l} \quad (5)$$

La cohésion mécanique du matériau impose que  $c_{ijkl}$  soit également invariant par permutation des deux premiers indices, ce qui réduit à 36 le nombre de paramètres. Il est intéressant d'utiliser alors la notation contractée, dite de Voigt, qui regroupe, d'une part, le couple  $ij$  en un seul indice  $I$ , et d'autre part le couple  $kl$  en un indice  $J$ . En variant de 1 à 6,  $I$  et  $J$  représentent successivement les couples  $ij$  et  $kl$  suivants : 11, 22, 33, 23, 13, 12. A titre d'exemple,  $c_{1223}$  est noté  $c_{64}$ . Par un raisonnement thermodynamique, il est démontré que le tenseur  $c_{IJ}$  est symétrique en  $I$  et  $J$ , ce qui donne finalement 21 coefficients indépendants.

La notation contractée permet une écriture matricielle du tenseur des constantes élastiques. Pour obtenir un formalisme matriciel cohérent, les tenseurs  $S_{ij}$  et  $T_{ij}$  sont également notés sous forme contractée.  $T_I$  représente ainsi  $T_{ij}$  avec la même convention entre l'indice  $I$  et le

couple d'indices  $ij$  que celle indiquée pour le tenseur  $c_{ijkl}$ . Pour le tenseur  $S_{ij}$ , la convention est la suivante :

$$S_1 = S_{11}, S_2 = S_{22}, S_3 = S_{33}, \quad S_4 = 2S_{23}, S_5 = 2S_{13}, S_6 = 2S_{12} \quad (6)$$

La formulation équivalente de la relation (4) est alors :

$$T_I = c_{IJ} S_J \quad (7)$$

Cette équation a l'avantage de la clarté d'écriture et de la facilité d'utilisation, mais elle masque l'ordre réel des tenseurs et introduit un facteur 2 dans la conversion des trois derniers éléments du tenseur  $S_{ij}$ .

### 3.3.1 Ondes élastiques dans les matériaux homogènes

L'étude des ondes progressives dans les matériaux s'effectue en insérant la relation (4) dans l'équation (1), ce qui donne la relation suivante :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = c_{ijkl} S_{kl,j} \quad (8)$$

Les solutions du système (8) sont alors recherchées sous la forme d'une onde progressive :

$$u_i(t, \vec{x}) = u_i^0 G(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x}) = u_i^0 F\left(t - \frac{\vec{n} \cdot \vec{x}}{c}\right), \quad \text{avec : } \vec{n} = \frac{\vec{k}c}{\omega}, \quad c = \omega/|\vec{k}|$$

La fonction  $F$  peut être une exponentielle complexe mais sa définition exacte n'intervient pas. Par construction,  $\vec{n} = (n_1, n_2, n_3)$  est le vecteur unitaire dans la direction de propagation et  $c$  est la vitesse de propagation de l'onde (habituellement notée  $V$ ). L'inconnue du problème est  $c$  et le paramètre imposé est la direction de propagation, c'est-à-dire  $\vec{n}$ . Sachant que :

$$\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = u_i^0 F'', \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_k} = u_i^0 \frac{n_j n_k}{c^2} F''$$

alors (8) s'écrit: 
$$\rho c^2 u_i^0 = c_{ijkl} n_l n_j u_k^0 \quad (9)$$

En introduisant le tenseur de Christoffel :

$$\Gamma_{ik} = c_{ijkl} n_l n_j \quad (10)$$

l'équation (9) s'écrit :

$$\begin{pmatrix} \Gamma_{11} - \rho c^2 & \Gamma_{12} & \Gamma_{13} \\ \Gamma_{12} & \Gamma_{22} - \rho c^2 & \Gamma_{23} \\ \Gamma_{13} & \Gamma_{23} & \Gamma_{33} - \rho c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1^0 \\ u_2^0 \\ u_3^0 \end{pmatrix} = 0 \quad (11)$$

Les déplacements obtenus sont donc solutions d'une équation aux vecteurs propres, dont la vitesse  $c$  est la valeur propre. Le tenseur de Christoffel étant symétrique, les vecteurs propres sont orthogonaux entre eux et les valeurs propres sont réelles. Une des directions propres de déplacement est toujours voisine de la direction de propagation, et l'onde associée est dite quasi-longitudinale ou de compression. Chacune des deux autres directions propres de

déplacement est presque orthogonale à la direction de propagation et l'onde est alors dite quasi-transversale ou de cisaillement. Pour une onde dont le déplacement est colinéaire à une direction propre, la propagation s'effectue en conservant le profil de la déformation (hors l'effet d'amortissement non traité ici). Inversement, pour une onde quelconque, le profil de la déformation se modifie en cours de propagation en raison du différentiel de vitesse des composantes. Le calcul précis des vitesses passe par la résolution de l'équation (11), mais, à titre indicatif, dans un milieu isotrope, la vitesse de l'onde de compression,  $c_L$ , et celle des ondes de cisaillement,  $c_T$ , sont données par :

$$c_L = \sqrt{c_{1111}/\rho}, \quad c_T = \sqrt{c_{2323}/\rho}$$

Pour un matériau donné, une onde de compression se propage toujours plus vite qu'une onde de cisaillement. Pour quelques matériaux, les valeurs absolues des vitesses sont les suivantes (en  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )<sup>16</sup> :

	Aluminium	Cuivre	Fer	Or	Argent	Platine	Pyrex
$c_L$	6420	4760	5950	3240	3650	3260	5640
$c_T$	3040	2325	3240	1200	1610	1730	3280

*Tableau I-2 : Vitesse du son dans quelques matériaux solides.*

La vitesse de propagation,  $c$ , ne doit pas être confondue avec la vitesse locale du matériau,  $\vec{v}$ , qui s'exprime par :

$$v_i = \frac{du_i}{dt} = j\omega u_i \quad (12)$$

L'onde de déplacement mécanique est associée à une onde de variation de contrainte. Il existe une relation utile entre la vitesse locale  $\vec{v}$  et la variation de contrainte, que nous notons  $\vec{T}_v$ , évaluée dans le plan orthogonal à la direction de propagation. Si le déplacement  $\vec{u}$  de l'onde s'effectue dans une direction propre, alors  $\vec{T}_v$  est colinéaire à  $\vec{u}$ .  $|\vec{T}_v|$  est également proportionnel à  $|\vec{v}|$  (12), suivant la relation :

$$|\vec{T}_v| = Z|\vec{v}| \quad (13)$$

où  $Z$ , dénommée impédance acoustique, est un paramètre caractéristique du matériau et de la direction de propagation. Pour les matériaux isotropes, il existe donc une impédance acoustique longitudinale,  $Z_L$ , et une impédance acoustique transversale,  $Z_T$ , définies par :

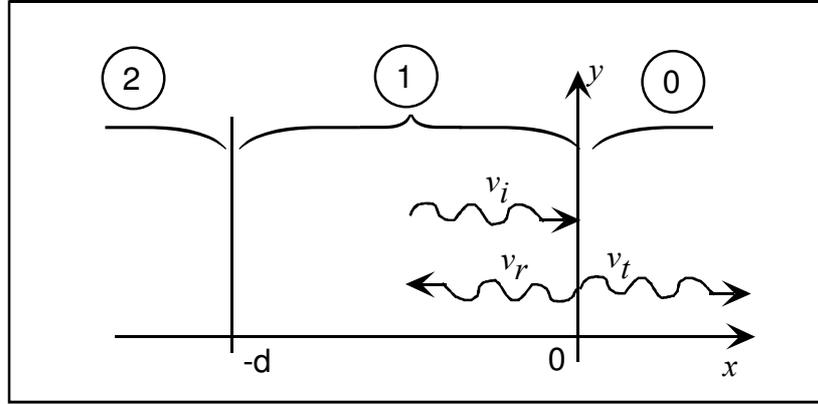
$$Z_L = \rho V_L, \quad Z_T = \rho V_T$$

où  $V_L$  est la vitesse de propagation de l'onde longitudinale et  $V_T$  la vitesse de propagation de l'onde transversale,  $\rho$  étant la masse volumique du matériau.

### 3.3.2 Onde plane dans un milieu multicouche

Dans cette partie, nous rappelons le comportement d'une onde plane, purement longitudinale ou purement transversale, traversant successivement, en incidence normale, les interfaces

entre plusieurs matériaux isotropes disposés en couches. Dans une première étape, nous étudions l'onde plane se propageant dans le milieu 1, à la traversée de l'interface avec le milieu 0 (Figure I-10).



*Figure I-10 : Schéma de l'onde plane au passage de l'interface entre deux milieux.*

La dépendance en  $e^{j\omega t}$  est implicite pour les variables d'étude, qui sont la vitesse locale et la variation de contrainte. La vitesse de l'onde incidente est notée  $v_i$  et la variation de contrainte  $T_i$ . L'amplitude de  $v_i$  est normalisée à 1, et la relation (13) implique :  $T_i = Z_1 v_i$ .  $v_i$  et  $T_i$  s'écrivent donc :

$$v_i = e^{-jkx}, T_i = Z_1 e^{-jkx}$$

La vitesse et la variation de contrainte dues à l'onde réfléchie sont notées  $v_r$  et  $T_r$ . Le coefficient de réflexion  $r_e$  définit le rapport entre l'amplitude de l'onde réfléchie et celle de l'onde incidente.  $v_r$  et  $T_r$  s'écrivent alors :

$$v_r = r_e e^{jkx}, T_r = -Z_1 r_e e^{jkx}$$

Il est à noter que, le vecteur d'onde étant inversé, l'écriture de la relation (13) fait apparaître un signe moins dans l'écriture de  $T_r$ . Pour l'onde transmise dans le milieu 2, la vitesse et la variation de contrainte sont notées  $v_t$  et  $T_t$ . Le coefficient de transmission  $t$  définit le rapport entre  $v_t$  et  $v_i$  :

$$v_t = t e^{-jkx}, T_t = Z_0 t e^{-jkx}$$

De la continuité de la vitesse et de la contrainte en  $x = 0$ , il se déduit :

$$1 + r_e = t, \quad Z_1(1 - r_e) = Z_0 t, \quad \Rightarrow r_e = \frac{Z_1 - Z_0}{Z_1 + Z_0} \quad (14)$$

Par analogie avec la relation (13), le rapport entre la variation de contrainte  $T_v(x)$  et la vitesse  $v(x)$ , en un point  $x$  du milieu 1, permet de définir l'impédance locale, notée  $Z(x)$  :

$$Z(x) = T_v(x) / v(x) \quad (15)$$

En tenant compte de (14), cette impédance se développe sous la forme :

$$Z(x) = \frac{T_i(x) + T_r(x)}{v_i(x) + v_r(x)} = \frac{Z_1(Z_1 + Z_0)e^{-jkx} - Z_1(Z_1 - Z_0)e^{jkx}}{(Z_1 + Z_0)e^{-jkx} + (Z_1 - Z_0)e^{jkx}}$$

$$\text{d'où : } Z(x) = Z_1 \frac{Z_0 \cos(\hat{k}x) - jZ_1 \sin(\hat{k}x)}{Z_1 \cos(\hat{k}x) - jZ_0 \sin(\hat{k}x)} \quad (16)$$

Cette relation permet ensuite de raisonner sur plusieurs couches superposées. En effet,  $Z(x)$  est appliquée au point de coordonnées  $x = -d$  et est alors désignée comme l'impédance ramenée du milieu 1 à l'interface avec le milieu 2. Cette impédance ramenée  $Z(-d)$  est notée  $Zr_1$ . Si le milieu 0 est une couche,  $Z_0$  peut être remplacée dans (16) par l'impédance ramenée  $Zr_0$ , sans modification du calcul. Il se déduit la relation itérative pour un système multicouche :

$$Zr_i = Z_i \frac{Zr_{i-1} + jZ_i \tan(\hat{k}_i d_i)}{Z_i + jZr_{i-1} \tan(\hat{k}_i d_i)} \quad (17)$$

où  $Z_i$  est l'impédance acoustique du milieu  $i$  définie par (13).  $\hat{k}_i$  et  $d_i$  sont le vecteur d'onde et l'épaisseur de la couche  $i$ , et  $Zr_{i-1}$  est l'impédance ramenée du milieu  $(i-1)$  à l'interface avec le milieu  $i$ .

### 3.4 Equations de la mécanique des fluides

Nous n'étudions que le cas des liquides, c'est-à-dire des fluides incompressibles. L'équation fondamentale de la dynamique, qui exprime la conservation de la quantité de mouvement, se traduit alors par l'équation de Navier-Stokes :

$$\rho \left[ \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\overline{\text{grad}} \vec{v}) \cdot \vec{v} \right] = -\overline{\text{grad}} p + \eta \nabla^2 \vec{v} + \rho \vec{g}$$

Celle-ci se décompose sous la forme de trois équations scalaires :

$$\begin{aligned} \rho \left( \frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) &= -\frac{\partial p}{\partial x} + \eta \left( \frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) \\ \rho \left( \frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) &= -\frac{\partial p}{\partial y} + \eta \left( \frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} \right) \\ \rho \left( \frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) &= -\frac{\partial p}{\partial z} + \eta \left( \frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) + \rho g \end{aligned} \quad (18)$$

### 3.5 Equations constitutives d'un matériau piézoélectrique

Les équations piézoélectriques permettent de relier deux paramètres mécaniques, le déplacement et les contraintes, à deux paramètres électriques, le champ et le déplacement électrique. Il existe quatre systèmes d'équations équivalents qui diffèrent par les deux variables d'entrée et les deux variables calculées. En principe, il est préférable de prendre comme références les variables qui ne sont pas impliquées dans les conditions aux limites. Pour le quartz, les contraintes et la polarisation à l'état de repos étant nulles, le champ électrique et les déplacements mécaniques sont choisis comme variables d'études.

Il est nécessaire d'introduire un nouveau tenseur,  $e_{ijk}$ , appelé tenseur piézoélectrique. Les équations définissant le tenseur des contraintes  $T_{jk}$  et le déplacement électrique  $D_i$  en fonction des déplacements mécaniques et du champ électrique sont alors les suivantes :

$$T_{jk} = c_{jklm}^E S_{lm} - e_{ijk} E_i \quad (19)$$

$$D_i = e_{ikl} S_{kl} + \varepsilon_{ik}^S E_k \quad (20)$$

Les tenseurs  $c_{jklm}^E$  et  $\varepsilon_{ik}^S$  sont notés respectivement avec les exposants  $E$  et  $S$  pour indiquer qu'ils sont mesurés à champ électrique constant et déplacement mécanique constant.

La résolution rigoureuse des équations (19) et (20) dans le cadre de la théorie de l'électromagnétisme fait intervenir les quatre équations de Maxwell. Pour l'étude de la propagation des ondes dans le matériau, il est possible de démontrer qu'il existe deux types de solutions : les ondes provoquant un déplacement mécanique, dont la vitesse de propagation est proche de celle du son, et celles ne provoquant pas de déplacement mécanique, dont la vitesse de propagation est voisine de celle de la lumière. Ces dernières ondes, qualifiées de quasi-électriques, sont du domaine de l'électromagnétisme et ne sont jamais mises en jeu dans le cadre de notre travail. Les premières solutions, associées à un déplacement mécanique, sont qualifiées d'ondes quasi-acoustiques, et il est possible de montrer que le rotationnel du champ électrique est nul ou du moins négligeable. Il est alors possible d'adopter l'hypothèse quasi-statique du champ électrique, qui ne fait dépendre le champ électrique  $\vec{E}$  que d'un potentiel  $\varphi$ . La formulation de  $\vec{E}$  est donc :

$$\vec{E} = -\overline{\text{grad}}(\varphi), \text{ ou } E_i = -\frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \quad (21)$$

La seule équation de Maxwell utile est alors la première (2), appelée également loi de Gauss, dont nous rappelons la formulation :

$$\text{div}(\vec{D}) = \rho_Q \quad (22)$$

$\vec{D}$  étant le déplacement électrique et  $\rho_Q$  la densité de charge électrique.

Il est admis qu'il n'existe pas de charge libre dans les matériaux piézoélectriques, et l'équation (22) se résume à :

$$\text{div}(\vec{D}) = 0, \text{ ou } D_{i,i} = 0 \quad (23)$$

### 3.6 Matrices associées aux tenseurs

Nous négligerons dorénavant les exposants indiquant que les constantes sont mesurées à champ électrique constant, contraintes constantes ou déplacement constant (exposants  $E, S$ ). Comme déjà indiqué, le quartz cristallise dans le groupe de symétrie 32. Le tenseur des constantes élastiques comporte 6 variables indépendantes, et s'écrit sous la forme :

$$= \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ c_{14} & -c_{14} & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & c_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{14} & \frac{c_{11}-c_{12}}{2} \end{pmatrix}$$

Le tenseur piézoélectrique  $e_{ikl}$ , contient, pour le quartz, deux variables indépendantes et s'écrit :

$$= \begin{pmatrix} e_{11} & -e_{11} & 0 & e_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{14} & -e_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Le dernier tenseur, celui des permittivités  $\varepsilon_{ik}$ , contient 2 variables indépendantes pour le quartz et s'écrit :

$$= \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$$

La valeur de ces constantes est assez bien connue, mais il existe quelques différences entre les auteurs. Le quartz étant essentiellement utilisé en mode de vibration de cisaillement d'épaisseur, les constantes les mieux définies sont celles qui participent à ce mode :  $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $e_{11}$ ,  $\varepsilon_{11}$ . Nous avons retenu les valeurs données par Royer<sup>17</sup>, issues des mesures de Bechmann<sup>18</sup>. Elles sont données pour un quartz en rotation droite.

Les constantes élastiques sont données en GPa, les constantes piézoélectriques en  $C.m^{-2}$ , et les permittivités relatives sont en  $F.m^{-1}$ . Ces dernières sont exprimées sous la forme du produit d'une constante diélectrique avec la permittivité du vide,  $\varepsilon_0 = 8,854 pF.m^{-1}$ .

$$\begin{aligned} c_{11} &= 86,7; & c_{12} &= 7; & c_{13} &= 11,9; & c_{14} &= 17,9; & c_{33} &= 107,2; & c_{44} &= 57,9 \\ e_{11} &= 0,171; & e_{14} &= 0,0406 \\ \varepsilon_{11} &= 4,5; & \varepsilon_{33} &= 4,6 \varepsilon_0 \end{aligned}$$

Le standard IEEE 176-1978 (cité § I.2.4) prévoit que la différence entre les rotations droite et gauche est caractérisée par le signe des coefficients  $e_{11}$  et  $e_{14}$  qui sont positifs si la rotation est droite et négatifs si elle est gauche.

(a) *Tenseur de Christoffel piézoélectrique*

L'équation matricielle (11), permettant le calcul des directions propres du déplacement, est également applicable dans le cas de la piézoélectricité (p.223 ref.<sup>17</sup>), en remplaçant  $\Gamma_{ik}$  (10) par  $\bar{\Gamma}_{ik}$ , ainsi défini :

$$\bar{\Gamma}_{ik} = \Gamma_{ik} + \frac{\gamma_i \gamma_k}{\varepsilon}, \quad \text{avec : } \gamma_i = e_{kil} n_k n_l, \quad \varepsilon = \varepsilon_{ik} n_i n_k$$

#### 4. Modèle théorique pour le quartz sans dépôt

Dans toute la suite du document, nous n'étudierons que la microbalance composée d'un quartz en coupe AT, et, comme décrit dans le paragraphe I.2.5.1, le mode de vibration mis en jeu est alors le mode de cisaillement. Cette coupe ne comporte qu'un angle de rotation ce qui permettra, dans la suite, d'effectuer de nombreuses hypothèses simplificatrices. Il est à noter que les quartz ayant une coupe à deux angles de rotation, même fonctionnant en cisaillement d'épaisseur comme la coupe SC, ne peuvent être étudiés avec les modèles que nous allons maintenant décrire.

Historiquement, les premières études n'ont concerné que le quartz sans dépôt, et le modèle important obtenu à l'origine fut celui de Butterworth-Van Dyke (*BVD*). Il décrit l'impédance électrique d'un quartz soumis à une tension d'excitation sinusoïdale. Nous allons donc commencer par la description de ce premier modèle, avant de montrer les modèles mécaniques, mis au point après l'invention de la microbalance, reliant la masse déposée à la variation de la fréquence de résonance. Nous finirons par les modèles développés depuis une dizaine d'années, qui prennent en compte l'interaction piézoélectrique et qui permettent, par le formalisme du modèle *BVD*, d'accéder aux paramètres essentiels de la microbalance.

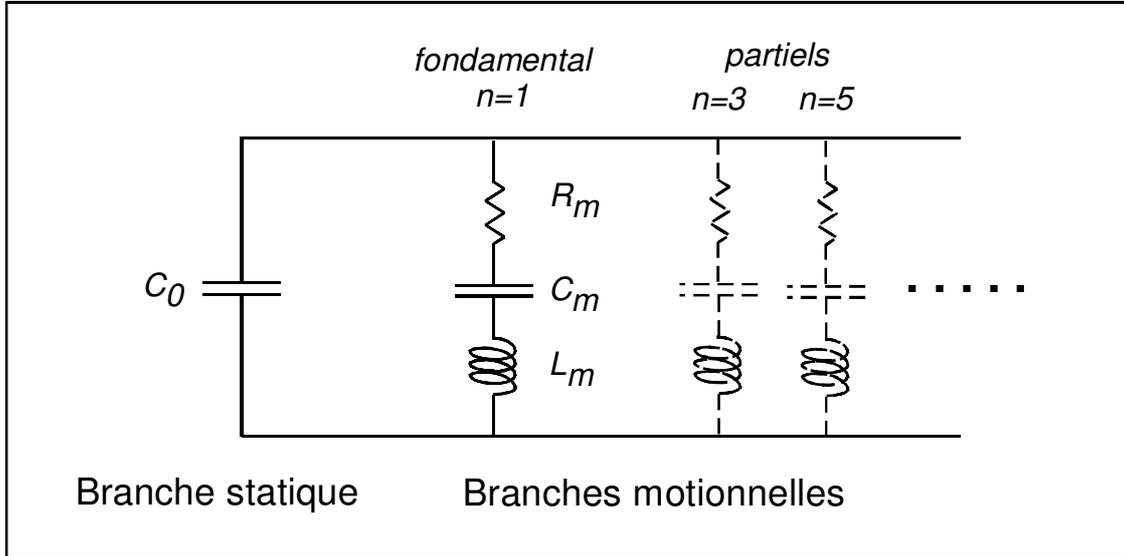
##### 4.1 Modèle du circuit équivalent de Butterworth-Van Dyke

Le modèle de Butterworth-Van Dyke a donc été initialement conçu pour décrire le comportement électrique d'un quartz sans dépôt, et c'est en 1915 que Butterworth en a donné la formulation, sous la forme d'un circuit électrique équivalent, dans lequel chaque composant est relié à un paramètre mécanique ou électrique du quartz. Les relations numériques entre ces composants électriques et les paramètres physiques du quartz ont été calculées plus tard par Van Dyke<sup>19</sup>. Nous allons donc commencer par décrire le comportement électrique du circuit équivalent *BVD*, puis nous montrerons comment il s'obtient à partir des équations fondamentales de la piézoélectricité.

###### 4.1.1 Présentation du modèle

Le circuit est la réunion d'une branche statique, composée d'une capacité  $C_0$ , et de branches motionnelles ou dynamiques, composées d'une capacité  $C_m$ , d'une inductance  $L_m$  et d'une résistance  $R_m$  (Figure I-11). Les valeurs des trois composants sont particulières à chaque

branche, chacune correspondant à une fréquence de résonance particulière du quartz. Le nombre de fréquence de résonance est théoriquement infini. La fréquence la plus basse est celle du mode fondamental de vibration. Les suivantes sont des multiples entiers impairs : 3, 5, 7... de la fréquence fondamentale et correspondent aux modes partiels de vibration.



*Figure I-11 : Circuit électrique équivalent du quartz du modèle BVD.*

L'admittance de la branche motionnelle d'ordre  $n$ , notée  $Y_m(n)$  s'écrit :

$$Y_m(n) = \frac{1}{R_m(n) + j \left( L_m(n)\omega - \frac{1}{C_m(n)\omega} \right)} \quad (24)$$

L'admittance totale du circuit, notée  $Y$ , est alors donnée par :

$$Y = jC_0\omega + \sum_{n=1}^{\infty} Y_m(n)$$

Nous avons noté  $C_m(n)$ ,  $L_m(n)$  et  $R_m(n)$  pour rappeler explicitement la dépendance en  $n$  des trois éléments. Dans la suite, cette dépendance étant admise, nous reprendrons la notation  $C_m$ ,  $L_m$ ,  $R_m$ , le contexte indiquant quel est le mode de vibration impliqué.

Pour une fréquence d'étude égale à la fréquence de résonance d'ordre  $p$ , le module de  $Y_m(p)$

devient très grand et la somme infinie  $\sum_{n=1}^{\infty} Y_m(n)$  a le comportement de  $Y_m(p)$ . L'admittance

au voisinage de la résonance fondamentale ( $n=1$ ) s'écrit alors :

$$Y = jC_0\omega + \frac{1}{R_m + j \left( L_m\omega - \frac{1}{C_m\omega} \right)} \quad (25)$$

L'impédance du circuit,  $Z$ , est l'inverse de l'admittance :  $Z = 1/Y$ .

Deux fréquences caractéristiques apparaissent dans la relation (25) :

• La fréquence de résonance série  $f_s$ , pour laquelle la partie réelle de l'admittance atteint la valeur maximale  $1/R_m$ . Cette fréquence est définie par :

$$f_s = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_m C_m}} \quad (26)$$

• La fréquence de résonance parallèle  $f_p$ , pour laquelle la partie réelle de l'impédance atteint son maximum. Elle est définie par :

$$f_p = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C_m + C_0}{L_m C_m C_0}} \quad (27)$$

Ces dénominations de fréquence sont utilisées dans la description des circuits électriques. Quand elles désignent des vibrations mécaniques, la fréquence série est plutôt citée comme « fréquence de résonance » et la fréquence parallèle est dite « fréquence d'antirésonance ». Nous montrerons, dans la partie suivante, qu'il existe d'autres fréquences caractéristiques liées à la partie imaginaire et au module de l'admittance.

La résistance  $R_m$  introduit un terme de perte énergétique, dont nous montrerons qu'elle est reliée à l'amortissement visqueux de la vibration dans divers éléments liés au quartz. Dans les systèmes oscillants amortis, cette perte est habituellement caractérisée par le coefficient de qualité, mesurant le rapport entre l'énergie totale de la vibration et l'énergie perdue pendant une période. Mesuré à la fréquence de résonance, le coefficient de qualité est noté  $Q$ , et il a pour valeur :

$$Q = \frac{L_m \omega_s}{R_m} = \frac{1}{R_m C_m \omega_s}, \text{ avec : } \omega_s = 2\pi f_s \quad (28)$$

Du paramètre  $Q$ , il se déduit la pulsation complexe  $\bar{\omega}_s$ , qui de (25) et (28) s'écrit :

$$\bar{\omega}_s^2 = \omega_s^2 \left( 1 + j \frac{1}{Q} \right) \quad (29)$$

Pour  $\omega$  proche de  $\omega_s$ , l'admittance s'écrit alors de façon condensée :

$$Y \approx jC_0 \omega + j\omega \frac{1}{L_m (\bar{\omega}_s^2 - \omega^2)} = jC_0 \omega + j\omega \frac{C_m \omega_s^2}{(\bar{\omega}_s^2 - \omega^2)} \quad (30)$$

La relation (29) n'est exacte qu'à la fréquence de résonance série. Pour une fréquence  $\omega$  très éloignée, la formule exacte s'obtient en faisant dépendre la pulsation complexe de la fréquence  $\omega$  sous la forme :

$$\bar{\omega}_s^2 = \omega_s^2 \left( 1 + \frac{j}{Q} \frac{\omega}{\omega_s} \right) \quad (31)$$

Cette approche peut apparaître peu orthodoxe car  $\bar{\omega}_s$  n'est alors plus une constante. Elle permet cependant de retrouver l'impédance motionnelle quand la fréquence tend vers zéro :

$$Z_m = \frac{L_m \bar{\omega}_s^2}{j\omega} = \frac{1}{jC_m \omega} + R_m$$

Les relations (26)(27)(28) précédemment obtenues pour le mode de résonance fondamental peuvent s'appliquer à tous les modes partiels, chacun ayant sa propre fréquence série et sa propre fréquence parallèle.

Les quatre composants électriques rencontrés dans ce modèle se retrouvent dans tous les autres modèles de circuit équivalent de quartz seul ou de microbalance. Nous verrons que leur étude permet ensuite d'obtenir des informations fondamentales sur le comportement du quartz.

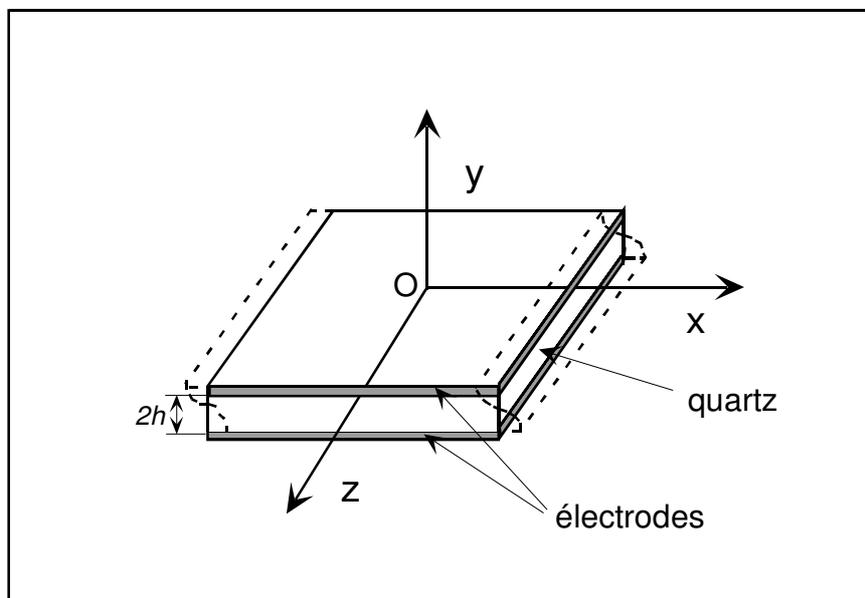
#### **4.1.2 Calcul du circuit équivalent BVD à partir des équations fondamentales**

Nous rappelons d'abord les hypothèses de travail permettant d'obtenir la démonstration théorique du modèle.

##### **4.1.2.1 Hypothèses du modèle BVD**

Le quartz est vu comme une lame mince de dimensions transversales infinies, dont la seule dimension géométrique finie est alors l'épaisseur. L'axe définissant la coordonnée d'épaisseur du quartz étant voisin de l'axe cristallographique  $Oy$ , il est d'usage de prendre  $y$  comme variable d'épaisseur. L'origine des axes est placée au centre du quartz et l'épaisseur totale du quartz est  $2h$  (Figure I-12).

Le seul mode de vibration retenu est le mode de cisaillement d'épaisseur selon  $x$ , cette hypothèse justifiée s'appuyant sur de nombreuses observations expérimentales.



*Figure I-12 : Schéma du quartz infini étudié par le modèle BVD simplifié.*

Il est convenu qu'il n'existe pas de contraintes extérieures, et la pesanteur est considérée comme négligeable.

Les électrodes d'excitation sont infiniment fines et ont donc une masse négligeable.

Le cadre d'étude est celui du comportement linéaire du matériau et de l'approximation quasi-statique du champ électrique. La dépendance du potentiel d'excitation en fonction du temps est de la forme  $Ve^{j\omega t}$ . Tous les paramètres dépendant du temps varient alors en  $e^{j\omega t}$ .

#### 4.1.2.2 Admittance du quartz infini sans dépôt

Nous allons maintenant rechercher la réponse électrique du quartz vibrant dans le vide à partir des équations théoriques fondamentales.

Sous les hypothèses énoncées, l'équation (19), définissant la contrainte interne, se réduit à :

$$T_{12} = T_6 = -e_{26}E_2 + c_{66}S_6 \quad (32)$$

Pour tenir compte des pertes élastiques, il faut ajouter un terme dépendant du coefficient de viscosité du quartz, notée  $\eta_q$ . L'équation complète s'écrit alors :

$$T_{12} = -e_{26}E_2 + c_{66}S_6 + \eta_q \frac{\partial S_6}{\partial t} \quad (33)$$

A partir de l'hypothèse de dépendance harmonique en fonction du temps, le terme additionnel s'écrit :  $\frac{\partial S_6}{\partial t} = j\omega S_6$ . L'équation (33) devient :

$$T_{12} = -e_{26}E_2 + (c_{66} + j\omega\eta_q)S_6 \quad (34)$$

En définissant le coefficient  $c_{66}^c$  : complexe par :

$$c_{66}^c = c_{66} + j\omega\eta_q, \quad (35)$$

l'équation (34) s'écrit :  $T_{12} = -e_{26}E_2 + c_{66}^c S_6$ . (36)

L'analogie entre les deux équations (32) et (36) montre que le problème avec pertes visqueuses obéit au même formalisme analytique que le problème purement élastique. La solution des problèmes avec pertes s'obtient alors simplement en remplaçant, dans la solution analytique du problème purement élastique, le coefficient  $c_{66}$  par sa forme complexe  $c_{66}^c$ . De façon générale, quand le problème autorise l'analogie entre les formalismes réel et complexe, nous résoudrons les équations sous la formulation réelle avant de substituer les paramètres complexes dans la solution obtenue.

D'après (20) :  $D_2 = e_{26}S_6 + \epsilon_{22}E_2$  (37)

D'où, en regroupant ces deux équations (32) et (37) :

$$T_{12} = -\frac{e_{26}}{\epsilon_{22}}D_2 + \left( c_{66} + \frac{e_{26}^2}{\epsilon_{22}} \right) S_6 \quad (38)$$

Le quartz étant infini, la dépendance de toutes les variables en fonction  $x$  et  $z$  est nulle. L'équation (1) s'écrit alors :

$$\rho_q \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = \frac{\partial T_{12}}{\partial y} \quad (39)$$

De l'équation (22), il se déduit :  $\frac{\partial D_2}{\partial y} = 0$  (40)

En définissant le coefficient  $\bar{c}_{66}$ , appelé constante de rigidité durcie, sous la forme :

$$\bar{c}_{66} = c_{66} + \frac{e_{26}^2}{\epsilon_{22}} \quad (41)$$

puis en insérant (3), (38) et (40) dans l'équation (39), on obtient finalement :

$$\rho_q \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = \bar{c}_{66} \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} \quad (42)$$

La solution est alors recherchée sous la forme :

$$u_x = 2K_y \sin(\hat{k}y) e^{j\omega t}, \text{ avec } \hat{k} = \omega \sqrt{\frac{\rho_q}{\bar{c}_{66}}}, \text{ et } K_y \text{ inconnu} \quad (43)$$

La contrainte nulle sur les faces du quartz donne la condition aux limites :

$$\text{en } y = \pm h : T_{12} = 0 \quad (44)$$

L'intégration de l'équation (37) s'écrit :

$$\int_{-h}^{+h} D_2 dy = e_{26} \int_{-h}^{+h} \frac{\partial u_x}{\partial y} dy - \epsilon_{22} \int_{-h}^{+h} \frac{\partial \varphi}{\partial y} dy$$

$D_2$  est constant (40), et en tenant compte de la définition de  $u_x$  (43) :

$$D_2 2h = 4e_{26}K_y \sin(\hat{k}h) e^{j\omega t} - \epsilon_{22} V e^{j\omega t} \quad (45)$$

en tenant compte de (38) et (43), l'équation (44) donne :

$$\text{en } y = \pm h : D_2 = 2\hat{k}K_y \frac{\epsilon_{22}}{e_{26}} \cos(\hat{k}h) e^{j\omega t} \quad (46)$$

Le regroupement des deux équations (45) et (46) permet d'obtenir la constante  $K_y$  :

$$K_y = -\frac{\epsilon_{22} V}{2h} \frac{1}{2\hat{k} \frac{\epsilon_{22}}{e_{26}} \cos(\hat{k}h) - 4 \frac{e_{26}}{2h} \sin(\hat{k}h)} \quad (47)$$

Le courant est défini par :  $I = -S_q \frac{\partial D}{\partial t}$  où  $S_q$  est la surface des électrodes.  $I$  vaut alors :

$$I = -K_y S_q j\omega \left[ 2\hat{k} \frac{\epsilon_{22}}{e_{26}} \cos(\hat{k}h) \right] e^{j\omega t} \quad (48)$$

Il intervient le coefficient de couplage électromécanique  $K_{26}^2$ , défini par :

$$K_{26}^2 = \frac{e_{26}^2}{\bar{c}_{66} \epsilon_{22}}, \quad (49)$$

et la capacité statique du quartz,  $C_{qs}$ , définie par :  $C_{qs} = \frac{\epsilon_{22} S_q}{2h}$  (50)

L'impédance est définie par  $Z = V/I$ , et à partir de (47)(48)(49)(50), elle s'écrit :

$$Z = \frac{1}{j\omega C_{qs}} \left[ 1 - \frac{K_{26}^2 \tan(\hat{k}h)}{\hat{k}h} \right] \quad (51)$$

L'admittance,  $Y = 1/Z$ , se déduit de l'impédance :

$$Y = j\omega C_{qs} \left[ 1 + \frac{K_{26}^2}{\hat{k}h \cot(\hat{k}h) - K_{26}^2} \right] \quad (52)$$

#### 4.1.2.3 Equivalence électrique entre la réponse du quartz et celle du circuit BVD

L'admittance  $Y$  (52) s'annule pour :  $\cot(\hat{k}h) = 0$ , d'où :

$$\hat{k}h = \frac{n\pi}{2}, \text{ avec } : n = 2m + 1 \quad (53)$$

Cette relation (53) donne la définition des fréquences d'antirésonance. Nous conservons l'écriture  $f_p$  pour les désigner, et  $\omega_p$  pour les pulsations. Sachant que :  $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ , les longueurs d'onde obtenues par (53) obéissent à la relation :  $\lambda = \frac{4h}{n}$ . En particulier, pour  $n=1$ , la longueur d'onde est égale au double de l'épaisseur du quartz.

$$\omega_p \text{ s'obtient à partir de la définition (43) de } \hat{k} : \omega_p = \frac{n\pi}{2h} \sqrt{\frac{\bar{c}_{66}}{\rho_q}} \quad (54)$$

$$\text{L'impédance } Z \text{ s'annule et l'admittance } Y \text{ devient infinie pour : } \tan(\hat{k}h) = \frac{\hat{k}h}{K_{26}^2} \quad (55)$$

En cherchant une solution de (55) sous la forme :  $\hat{k}h = \frac{n\pi}{2} - \Delta_n$ , le développement limité de  $\tan(\hat{k}h)$  au voisinage de  $\frac{n\pi}{2}$  permet d'obtenir :

$$\hat{k}h \approx \frac{n\pi}{2} \left( 1 - \frac{4K_{26}^2}{n^2\pi^2} \right), \quad n = 2m + 1 \quad (56)$$

Cette relation donne la définition des fréquences de résonance,  $f_s$ , du quartz. A partir de (43),

$$\text{les pulsations associées s'écrivent : } \omega_s = \frac{n\pi}{2h} \sqrt{\frac{\bar{c}_{66}}{\rho_q}} \left( 1 - \frac{4K_{26}^2}{n^2\pi^2} \right) \quad (57)$$

Il existe donc une infinité de solutions pour les relations (54) et (56), qui correspondent à chacune des branches motionnelles du circuit de la Figure I-11.

Dans la littérature présentant le modèle *BVD*, la valeur des composantes  $C_0$  et  $C_m$  est souvent posée sans démonstration particulière, mais nous pensons qu'un raisonnement assez simple permet de les faire apparaître naturellement dans l'équation (52). En effet, les fréquences séries et les fréquences parallèles se présentent respectivement comme pôles de la fonction admittance (52) et pôle de la fonction impédance (51) du quartz. Aux voisinages de ces pôles d'ordre un, et à partir du développement en série de Laurent,  $Y$  et  $Z$  peuvent s'écrire respectivement sous les formes :

$$Y = \frac{f(\omega)}{\omega_s^2 - \omega^2}, \quad Z = \frac{g(\omega)}{\omega_p^2 - \omega^2} \quad (58)$$

Les deux fonctions  $Y$  et  $Z$  sont inverses, et les deux pulsations  $\omega_p$  et  $\omega_s$  sont voisines. Par combinaison des deux relations précédentes, la définition générale de  $Y$  au voisinage des deux pulsations s'écrit sous la forme :

$$Y = h(\omega) \frac{\omega_p^2 - \omega^2}{\omega_s^2 - \omega^2} = h(\omega) \left( 1 + \frac{\omega_p^2 - \omega_s^2}{\omega_s^2 - \omega^2} \right)$$

De (54) et (57), il apparaît :  $\frac{\omega_p^2 - \omega_s^2}{\omega_s^2} \approx \frac{8K_{26}^2}{n^2\pi^2}$ , d'où :  $Y = h(\omega) \left( 1 + \frac{8K_{26}^2}{n^2\pi^2} \frac{\omega_s^2}{\omega_s^2 - \omega^2} \right)$  (59)

Cette relation (59) s'écrit sous la même forme que la relation (30) du modèle *BVD*. Par identification des termes, les correspondances entre  $h(\omega)$ ,  $C_0$  et  $C_m$  s'écrivent :

$$h(\omega) = j\omega C_0, \quad \frac{8K_{26}^2}{n^2\pi^2} h(\omega) = j\omega C_m \quad \Rightarrow \quad \frac{C_m}{C_0} = \frac{8K_{26}^2}{n^2\pi^2} \quad (60)$$

Il est à noter que :  $\sum_n \frac{C_m}{C_0} = K_{26}^2 \frac{8}{\pi^2} \sum_n \frac{1}{n^2} = K_{26}^2$  (61)

$C_0$  reste inconnu mais s'obtient par prolongement de la relation (59) vers les fréquences basses. Pour  $\omega$  tendant vers 0, dans l'équation (52),  $\hat{k}h \cot(\hat{k}h)$  tend vers 1 et l'admittance effective du quartz s'écrit :  $Y \approx j\omega \frac{C_{qs}}{1 - K_{26}^2}$ . Pour le circuit *BVD*, à partir de l'équation (25), et

en tenant compte de tous les harmoniques, l'admittance à fréquence basse s'écrit :  $Y \approx j\omega \left( C_0 + \sum_n C_m \right)$ . L'identification de cette valeur avec celle effective du quartz, en tenant compte de (61), donne :

$$\frac{C_{qs}}{1 - K_{26}^2} = C_0 + \sum_n C_m = C_0 (1 + K_{26}^2)$$

D'où :  $C_0 = \frac{C_{qs}}{(1 - K_{26}^2)(1 + K_{26}^2)} \approx C_{qs}$  (62)

Les relations (60) et (62) fournissent donc les valeurs des deux capacités  $C_0$  et  $C_m$ .

Dans le cas où il existe un amortissement, et à partir de (35), la forme complexe de la pulsation série s'exprime par :  $\bar{\omega}_s^2 = \omega_s^2 \left( 1 + \frac{j\omega\eta_q}{\bar{c}_{66}} \right)$ . Le coefficient de qualité s'obtient de

(29) :  $Q = \frac{\bar{c}_{66}}{\eta_q \omega_s}$ , puis  $R_m$  se déduit de (28) :  $R_m = \frac{\eta_q}{\bar{c}_{66} C_m}$ . Il est à noter qu'en utilisant

l'écriture modifiée de  $\bar{\omega}_s$  (31),  $R_m$  s'obtient sous la forme :  $R_m = \frac{\eta_q}{\bar{c}_{66} C_m} \left( \frac{\omega}{\omega_s} \right)^2$ , ce qui la fait

dépendre de  $\omega$ . Ce point n'est pas choquant, car pour une fréquence  $\omega$  proche de zéro, les pertes par amortissement sont effectivement presque nulles. Aux fréquences éloignées de la

fréquence de résonance, la résistance du circuit *BVD* ne doit donc pas être considérée comme un élément constant.

Les relations entre les éléments du circuit équivalent *BVD* et les paramètres physiques du quartz sont résumées dans les formules suivantes :

$$\omega_s = \frac{n\pi}{2h} \sqrt{\frac{\bar{c}_{66}}{\rho}} \left( 1 - \frac{4K_{26}^2}{n^2\pi^2} \right)$$

$$C_0 = \frac{\varepsilon_{22}S_q}{2h}, \quad C_m = \frac{8K_{26}^2}{n^2\pi^2} C_0, \quad L_m = \frac{1}{C_m\omega_s^2}, \quad R_m = \frac{\eta_q}{\bar{c}_{66}C_m} \quad (63)$$

Nous pouvons indiquer les valeurs obtenues, pour un quartz à 6 MHz, à partir des valeurs des constantes physiques les plus couramment rencontrées dans la littérature :

$$\rho_q = 2651 \text{ kg m}^{-3}, \quad \bar{c}_{66} = 29,47 \cdot 10^9 \text{ Nm}^{-2}, \quad \eta_q = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}, \quad e_{26} = 0,0950 \text{ Cm}^{-2}$$

$$\varepsilon_{22} = 40,1 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$$

L'épaisseur et la surface de l'électrode sont approximativement les suivantes :

$$2h = 277,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}, \quad S_q = 19,63 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2, \quad \text{pour un diamètre d'électrode de 5 mm.}$$

Les valeurs de différents paramètres du circuit *BVD* pour le quartz à 6 MHz sont alors :

$$f_s = \omega_s / (2\pi) = 5988000 \text{ Hz}, \quad K_{26}^2 = 7,65 \cdot 10^{-3}$$

$$C_0 = 2,83 \cdot 10^{-12} \text{ F}, \quad C_m = 17,6 \cdot 10^{-15} \text{ F}, \quad L_m = 40,1 \cdot 10^{-3} \text{ H}, \quad R_m = 0,68 \Omega$$

Il est à noter que le coefficient de qualité  $Q$  vaut alors  $2,2 \cdot 10^6$ . Cette valeur est théorique et nettement supérieure aux valeurs expérimentales. En fait, un quartz 6 MHz standard monté avec ses deux électrodes et maintenu par un système mécanique minitieux a une résistance motionnelle supérieure à 5 ohms et un coefficient de qualité inférieur à  $3 \cdot 10^5$ .

Nous avons donc montré que la réponse électrique du circuit équivalent *BVD* et celle du quartz soumis à une vibration forcée étaient identiques au voisinage des fréquences de résonance. Nous avons utilisé un raisonnement par analogie, mais nous montrerons, par la suite, qu'il existe une autre démarche théorique permettant d'identifier rigoureusement l'admittance d'un quartz à celle du modèle *BVD* (25).

## 4.2 Etude de l'admittance électroacoustique du quartz par le modèle BVD

Toutes les informations sur le comportement du quartz en vibration sont contenues dans les quatre composants du circuit équivalent. Nous verrons que l'ajout d'un dépôt sur une face du quartz permet d'obtenir une microbalance, mais ne modifie pas la forme du circuit équivalent qui reste toujours du type *BVD*. Nous pouvons donc dès à présent montrer quelles sont les informations obtenues à partir de l'étude de l'admittance du circuit *BVD*.

L'admittance du circuit électrique équivalent *BVD* s'écrit (25):

$$Y = jC_0\omega + \frac{1}{R_m + j\left(L_m\omega - \frac{1}{C_m\omega}\right)} \quad (64)$$

Dans le plan de Nyquist, c'est-à-dire en traçant la partie imaginaire en fonction de la partie réelle, la courbe définissant  $Y$  est un cercle (Figure I-14). En effet, en l'écrivant sous la forme :

$$Y = G + jB$$

où :

$$G = \frac{R_m}{R_m^2 + \left(L_m\omega - \frac{1}{C_m\omega}\right)^2}, \quad \text{et} \quad B = C_0\omega - \frac{L_m\omega - \frac{1}{C_m\omega}}{R_m^2 + \left(L_m\omega - \frac{1}{C_m\omega}\right)^2}$$

la relation entre la partie réelle et imaginaire s'écrit :

$$\left(G - \frac{1}{2R_m}\right)^2 + (B - C_0\omega)^2 = \left(\frac{1}{2R_m}\right)^2$$

Pour  $\omega \approx \omega_s$ , cette équation est celle du cercle de rayon  $\frac{1}{2R_m}$  et de centre  $\left(\frac{1}{2R_m}, C_0\omega_s\right)$ .

Dans le tracé partie réelle en fonction de la fréquence (Figure I-13), l'admittance se caractérise par un pic à la fréquence  $f_s$ , dont la hauteur  $\text{Re}(Y)_{\max}$  s'obtient de la relation (64) par :

$\text{Re}(Y)_{\max} = 1/R_m$ . La largeur du pic à mi-hauteur,  $|\Delta f|$ , telle que  $\text{Re}(Y) = \frac{1}{2}\text{Re}(Y)_{\max}$ ,

s'obtient de (64) par :  $\frac{|\Delta f|}{f_s} = \frac{1}{Q}$ .

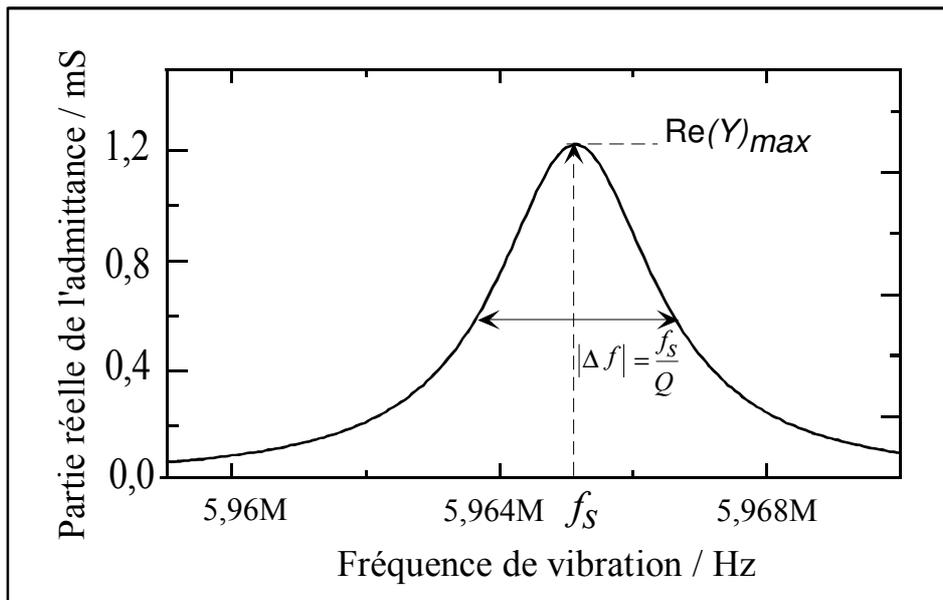


Figure I-13 : Partie réelle de l'admittance en fonction de la fréquence.

4.2.1 Fréquences caractéristiques

4.2.1.1 Définition

Les montages expérimentaux comportant des éléments d'amortissement, les fréquences séries et parallèles annulant respectivement l'impédance (51) et l'admittance (52) du quartz, sont toujours des solutions complexes, en raison du terme de viscosité introduit dans la constante d'élasticité  $c_{66}^e$  (35). Elles correspondent aux fréquences libres du quartz respectivement en circuit ouvert et fermé. Pour ces fréquences, contenant un terme d'atténuation, il y a, à la fois, extremum du module et phase nulle de l'admittance.

En vibration forcée, la fréquence du quartz se trouve sur un point du cercle décrit Figure I-14, et il existe alors six fréquences caractéristiques, trois voisines de la fréquence série et trois voisines de la fréquence parallèle, que nous énumérons dans l'ordre croissant.

Les trois fréquences proches de la résonance série sont définies comme suit :

- $f_m$  : fréquence du maximum du module de l'admittance  $Y$
- $f_s$  : fréquence du maximum de la partie réelle de l'admittance  $Y$ , désignée fréquence de résonance série
- $f_r$  : fréquence du premier zéro de la phase de l'admittance  $Y$

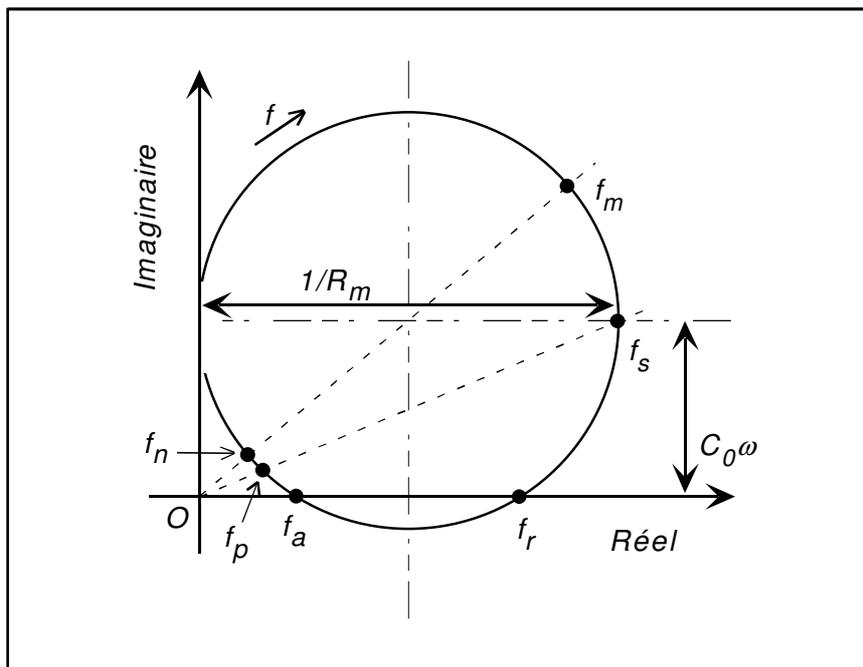


Figure I-14 : Admittance du quartz dans le plan de Nyquist, avec indication des fréquences caractéristiques.

Les trois autres fréquences proches de la résonance parallèle ont une définition similaire :

- $f_a$  : fréquence du second zéro de la phase de l'admittance  $Y$

- $f_p$  : fréquence du minimum de la partie réelle de l'admittance  $Y$ , désignée fréquence de résonance parallèle
- $f_n$  : fréquence du minimum du module de l'admittance  $Y$

Il existe une détermination géométrique simple de ces fréquences dans le plan de Nyquist.

L'axe des réels coupe successivement le cercle d'admittance en  $f_a$  et  $f_r$ .

La droite passant par l'origine et le centre du cercle coupe le cercle d'admittance en  $f_n$  et  $f_m$ .

La fréquence série  $f_s$  s'obtient par l'intersection du cercle d'admittance avec la droite parallèle à l'axe des réels passant par le centre du cercle. Le second point du cercle ayant la même phase que le point précédent correspond à la fréquence parallèle  $f_p$ .

#### 4.2.1.2 Détermination analytique des fréquences

Pour chaque fréquence caractéristique  $f_x$ , la pulsation associée sera notée  $\omega_x$ , avec la relation :  $\omega_x = 2\pi f_x$  ( $x = m, s, r, a, p, n$ ).

En posant  $\Delta_m = \left( L_m \omega - \frac{1}{C_m \omega} \right)$ , l'équation (64) s'écrit :

$$Y = \frac{R_m}{R_m^2 + \Delta_m^2} + j \left( C_0 \omega - \frac{\Delta_m}{R_m^2 + \Delta_m^2} \right) = A + jB \quad (65)$$

L'impédance s'obtient sous la forme :  $Z = \frac{A - jB}{A^2 + B^2}$  (66)

- Fréquence série  $f_s$ . Le maximum de la partie réelle s'obtient pour :  $\Delta_m = 0$ . D'où :

$$f_s = \frac{1}{2\pi \sqrt{L_m C_m}} \quad (67)$$

- Fréquence parallèle  $f_p$ . Cette fréquence s'obtient en calculant le maximum de la partie réelle de l'impédance, donnée par (66). La relation donnant cette fréquence est donc :

$$\frac{\partial}{\partial \omega} \left( \frac{A}{A^2 + B^2} \right) = 0$$

Après quelques transformations algébriques, cette équation aboutit à :

$$R_m^2 + 2L_m^2 \omega^2 - 2L_m \left( \frac{1}{C_m} + \frac{1}{C_0} \right) = 0$$

et, avec (67) :  $\omega_p^2 = \omega_s^2 \left( 1 + \frac{C_m}{C_0} - \frac{R_m^2}{2L_m^2 \omega_s^2} \right)$  (68)

Il est habituel de définir :  $r = \frac{C_0}{C_m}$  (69)

Dans le cas où  $Q \gg r \gg 1$ , (68) s'écrit :  $\omega_p \approx \omega_s \left(1 + \frac{1}{2r}\right)$

- Les autres fréquences se déterminent par rapport à la fréquence série comme indiqué dans le tableau suivant. Il est à noter que, pour les fréquences séries d'une part et les fréquences parallèles d'autre part, l'intervalle séparant les fréquences vaut  $\frac{r}{2Q^2}$ .

	Fréquences séries X = Y (Admittance)	Fréquences parallèles X=Z (Impédance)
Maximum du module de X	$f_m \approx f_s \left(1 - \frac{r}{2Q^2}\right)$	$f_n \approx f_s \left(1 + \frac{1}{2r} + \frac{r}{2Q^2}\right)$
Maximum de la partie réelle de X	$f_s = f_s$	$f_p \approx f_s \left(1 + \frac{1}{2r}\right)$
Phase nulle de Y et Z	$f_r \approx f_s \left(1 + \frac{r}{2Q^2}\right)$	$f_a \approx f_s \left(1 + \frac{1}{2r} - \frac{r}{2Q^2}\right)$

*Tableau I-3 : Tableau des fréquences caractéristiques du quartz.*

## 5. Modèles théoriques du quartz avec dépôt

Dans cette partie, nous allons montrer comment la charge déposée sur une des électrodes modifie le comportement du quartz. Cette charge peut être un matériau rigide ou un liquide, le principe étant que la couche et l'électrode adhèrent sans glissement. Les modèles non piézoélectriques expliquent l'origine de la variation de fréquence due à la masse déposée et les modèles suivants montreront comment le modèle *BVD* peut être introduit pour tenir compte de tous les paramètres du quartz et du dépôt.

### 5.1 Modèles mécaniques sans étude de l'effet piézoélectrique

#### 5.1.1 Modèle de Sauerbrey : dépôts minces

Le modèle de Sauerbrey<sup>20</sup> s'applique à un quartz, dans l'air ou dans le vide, recouvert d'un dépôt de faible épaisseur. Cette épaisseur est notée  $2h'$  et la masse volumique du dépôt est notée  $\rho'$ . La relation de Sauerbrey s'écrit :

$$\frac{\Delta f}{f_q} \approx - \frac{m_f}{m_q} \quad (70)$$

où  $f_q$  est la fréquence de résonance du quartz. En notant  $c_q$  la vitesse de l'onde dans le quartz, la fréquence est définie par :

$$f_q = n c_q / (4h), \text{ avec } n \text{ impair.} \quad (71)$$

$\Delta f$  est la variation de fréquence due au dépôt.

$$m_f = \rho' (2h') \text{ est la masse par unité de surface pour le dépôt.} \quad (72)$$

$$m_q = \rho_q (2h) \text{ est la masse par unité de surface pour le quartz..}$$

La relation (70) exprime que la diminution relative de fréquence due au film est égale à l'accroissement relatif de la masse du système total, quartz plus film. L'effet sur la fréquence est donc équivalent à celui qu'aurait un accroissement de la masse du quartz d'une valeur égale à celle du dépôt. Sauerbrey a défini le coefficient de sensibilité  $C_f$ , égal au rapport entre la variation de fréquence du quartz,  $\Delta f$ , et la masse déposée par unité de surface,  $m_f$ .  $C_f$  s'obtient de (70), et la relation classique de la microbalance s'écrit alors :

$$C_f = -\frac{\Delta f}{m_f}, \text{ avec : } C_f = \frac{2f_q^2}{n\rho_q c_q} \quad (73)$$

$$\text{Pour un quartz 6 MHz : } C_f = 2,26 \cdot 10^{-6} f_q^2 \text{ (Hz.cm}^2\text{.g}^{-1}\text{)}$$

### 5.1.2 *Modèle de Behrndt et Love pour les dépôts épais*

La relation de Sauerbrey (73) est parfaitement vérifiée dans le cas des couches minces, mais elle est limitée à une surcharge de l'ordre de 2%. Pour les dépôts plus épais, il apparaît que le coefficient diminue quand la masse déposée augmente<sup>21</sup>. Behrndt a suggéré de remplacer, dans la relation (70), la fréquence constante,  $f_q$ , par la fréquence en cours de dépôt,  $f = f_q + \Delta f$ . La relation (70) s'écrit alors :

$$(m_f + m_q) f = m_q f_q \quad (74)$$

La masse totale est alors proportionnelle à la période de vibration. Le coefficient de sensibilité reste valide mais doit s'écrire :

$$C_f = \frac{2f_q^2}{n\rho_q c_q} \left( 1 + 2 \frac{\Delta f}{f_q} \right) \quad (75)$$

Bien qu'obtenue empiriquement, cette formule a permis de retrouver les résultats expérimentaux et elle a été mise en œuvre dans les microbalances commerciales. Elle reste valide jusqu'à une surcharge de 15%.

### 5.1.3 *Modèle à deux couches de Miller et Bolef*

Miller et Bolef<sup>22</sup> ont effectué une étude mécanique du système en représentant celui-ci par deux couches unidimensionnelles infinies (Figure I-15). Ils ont ensuite recherché la condition de résonance d'une onde plane dans l'ensemble des deux couches.

Le quartz et le film sont désignés respectivement comme milieux 1 et 2. La surface libre du quartz, l'interface quartz-film et la surface libre du film sont respectivement désignées interfaces  $i_0$ ,  $i_1$  et  $i_2$ . Les conditions aux limites imposent que les forces appliquées sur les

deux faces externes soient nulles, ce qui se traduit par la nullité des deux impédances ramenées aux interfaces (15)  $i_0$  et  $i_2$ .

$$Z_{r_0} = 0, \quad Z_{r_2} = 0 \quad (76)$$

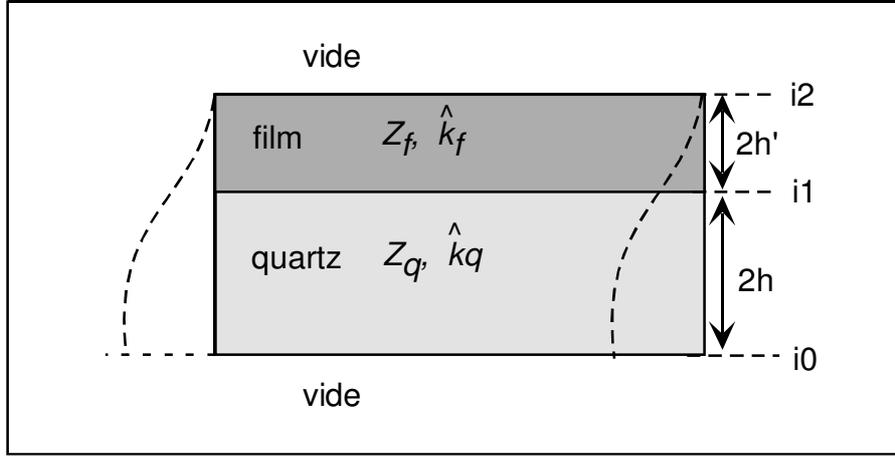


Figure I-15 : Schéma du modèle à deux couches mécaniques du quartz recouvert d'un film.

L'impédance ramenée à l'interface  $i_1$  entre les deux milieux est ensuite calculée. Pour un point du quartz cette impédance est désignée  $Z_{r_{1q}}$ , et pour un point du film, elle est désignée  $Z_{r_{1f}}$ . En utilisant (76), la relation (17) permet de déterminer les deux expressions :

$$Z_{r_{1q}} = -jZ_q \tan(2\hat{k}_q h), \quad Z_{r_{1f}} = jZ_f \tan(2\hat{k}_f h') \quad (77)$$

La continuité de la vitesse et des contraintes à l'interface impose la continuité de l'impédance ramenée en  $i_1$ , et donc l'égalité de  $Z_{r_{1q}}$  et  $Z_{r_{1f}}$ . La condition de résonance de l'onde s'écrit :

$$Z_q \tan(2\hat{k}_q h) + Z_f \tan(2\hat{k}_f h') = 0 \quad (78)$$

Raisonnant à partir des ondes transmises et réfléchies, Miller et Bolef étaient parvenu à une expression équivalente, mais plus compliquée que celle proposée ici. Ce sont Lu et Lewis<sup>23</sup> qui ont ensuite trouvé les simplifications permettant l'écriture de la relation (78). En tenant compte de la définition de  $m_f$  (72), de la relation (71) entre  $c_q$  et  $f_q$ , ainsi que des relations suivantes :

$$\hat{k}_q = \frac{2\pi f}{c_q}, \quad \hat{k}_f = \frac{2\pi f}{c_f}, \quad Z_f = \rho' c_f \quad (c_f = \text{vitesse de l'onde dans le film})$$

la nouvelle formulation pour l'équation (78) proposée les auteurs s'écrit :

$$m_f = -\frac{Z_f}{2\pi f} \arctan \left[ \frac{Z_q}{Z_f} \tan n\pi \left( \frac{f}{f_q} \right) \right]$$

Lu et Lewis ont estimé la validité de cette relation à une surcharge de 25%. Pour un dépôt mince, l'équation (78) s'écrit :

$$\rho' h' 2\pi f + \frac{2}{n} \rho_q h f_q n\pi \frac{\Delta f}{f_q} \approx 0 \Rightarrow m_f f + m_q \Delta f \approx 0$$

La relation de Miller et Bolef (78) permet donc de retrouver l'équation de Sauerbrey (70) sous la forme proposée par Behrndt et Love (74).

#### **5.1.4 Modèle de Kanazawa pour le quartz au contact d'un liquide**

Le contact d'un liquide avec une des faces de la microbalance provoque un fort amortissement visqueux, qui, pendant longtemps, a bloqué l'aptitude des oscillateurs à entretenir la vibration d'un quartz immergé. Le début des années 1980 a vu l'invention de nouveaux circuits électroniques performants qui ont permis les premières utilisations de microbalance en milieu liquide. Plusieurs modélisations empiriques du comportement du quartz immergé ont alors été proposées. Initialement, Nomura et Minemura<sup>24</sup> ont relié la variation de fréquence à la densité et à la conductivité de la solution, puis Nomura et Okuhara<sup>25</sup> ont relié cette variation à la densité et à la viscosité. Kanazawa et Gordon<sup>26</sup> ont été les premiers à développer une approche théorique aboutissant à une relation entre la variation de fréquence et les paramètres physiques du liquide.

Leur approche retenue est identique à celle de Miller et Bolef, en remplaçant le film mince solide par une couche de liquide infinie, et l'aspect piézoélectrique du quartz n'est donc pas pris en compte. L'onde est unidimensionnelle, l'amplitude de sa vitesse est notée  $v$  et la direction de propagation est normale au quartz, suivant l'axe  $Oy$ . La masse volumique et la viscosité du liquide sont notées  $\rho_e$  et  $\eta_e$ . L'équation de Navier-Stokes (18) se réduit alors à :

$$\rho_e \frac{\partial v}{\partial t} = \eta_e \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \quad (79)$$

En régime harmonique, la solution, bornée à l'infini, de cette équation est donnée par :

$$v = A e^{-j\hat{k}_e y} e^{j\omega t}, \text{ avec : } \hat{k}_e = \frac{-1+j}{\sqrt{2}} (\omega \rho_e / \eta_e)^{1/2} \quad (80)$$

Il apparaît la longueur caractéristique :  $\delta = 1 / \text{Im}(\hat{k}_e) = (2\eta_e / \omega \rho_e)^{1/2}$ . (81)

La relation (78) peut alors s'appliquer simplement, en remplaçant les paramètres du film par ceux de la couche d'eau. L'épaisseur  $h'$  tend vers l'infini et  $\tan(2\hat{k}_e h') \rightarrow j$ . L'impédance acoustique de l'eau,  $Z_e$ , s'écrit :  $Z_e = \rho_e \omega / \hat{k}_e$ . La relation (78) devient donc :

$$Z_q \tan(2\hat{k}_q h) = -j \rho_e \omega / \hat{k}_e = (-1+j) (\eta_e \omega \rho_e / 2)^{1/2}$$

La fréquence du quartz sec est noté  $f_q$ , et la variation de fréquence due à la couche de liquide est notée  $\Delta \bar{f}$ . Après développement de la fonction tangente autour de  $\pi$ , il se déduit :

$$\rho_q c_q \pi \frac{\Delta \bar{f}}{f_q} = (-1+j) \left[ \eta_e \pi (f_q + \Delta \bar{f}) \rho_e \right]^{1/2} \quad (82)$$

$\Delta \bar{f}$  apparaît complexe, car il intègre un élément de perte visqueuse. En ne gardant que la partie réelle,  $\Delta f$ , et en négligeant  $\Delta \bar{f}$  devant  $f_q$ , l'équation (82) aboutit à la formulation proposée par Kanazawa :

$$\Delta f = -f_q^{3/2} \left[ \eta_e \rho_e / (\rho_q \bar{c}_{66} \pi) \right]^{1/2} \quad (83)$$

Cette relation est voisine de la relation de Sauerbrey (73), valable pour les matériaux rigides, car en divisant  $\Delta f$  (83) par le coefficient de Sauerbrey, il apparaît une masse rigide équivalente,  $m_f$ , donnée par :

$$m_f = \left[ \eta_e \rho_e / (4 f_q \pi) \right]^{1/2} \quad (84)$$

En assimilant l'effet de la couche infinie à celle d'une couche liquide rigidement accrochée au quartz, l'épaisseur,  $\delta_{em} = m_f / \rho_e$  de cette dernière, est définie par :  $\delta_{em} = \left[ \eta_e / (4 \rho_e f_q \pi) \right]^{1/2}$ . De la relation (81), et comme mentionné par Lin<sup>27,28</sup>, il apparaît donc :  $\delta_{em} = \delta/2$ , alors que Kanazawa avait proposé :  $\delta_{em} = \delta$ .

Pour un quartz 6 MHz immergé dans l'eau distillée, les valeurs obtenues sont :

$$\delta_{em} = 0,230 \mu m, \Delta f = -934 Hz \quad (85)$$

## 5.2 Modèles tenant compte de la piézoélectricité du quartz

Les modèles précédents donnent les relations fondamentales reliant la fréquence aux caractéristiques du dépôt sur le quartz, mais ils partent d'une approche mécanique qui ne tient pas compte du caractère piézoélectrique du quartz et ne permet pas d'accéder à l'admittance électrique du quartz. Les modèles suivants ont donc cherché à combler cette lacune.

### 5.2.1 Etude de Reed, Kanazawa et Kaufman<sup>29</sup>

Reed *et al.* ont prolongé l'étude initiale de Kanazawa en tenant compte des équations du modèle général pour le quartz : (32)(37)(40), afin de calculer l'admittance électrique. Ils ont également élargi l'analyse en ne posant pas d'hypothèse sur la couche au contact du quartz, rigide ou liquide. Les conventions d'écriture sont celles précédemment utilisées. L'axe  $Oy$  est normal au quartz, et la vibration est en mode de cisaillement selon  $Ox$ , se propageant selon  $Oy$ . L'amplitude de l'onde est notée  $u_x$ .

L'équation de l'onde dans le quartz est alors écrite sous la forme suivante :

$$u_x = \left( A e^{j \hat{k}_q y} + B e^{-j \hat{k}_q y} \right) e^{j \omega t} \quad (86)$$

et en tenant compte de (37)(40), le potentiel  $\varphi$  est ensuite défini par :

$$\varphi = \left( \frac{e_{26}}{\varepsilon_{22}} u_x(y, t) + E y + F \right) e^{j \omega t} \quad (87)$$

Pour la couche au contact du quartz, le coefficient de cisaillement est noté  $\mu'$ , la masse volumique  $\rho'$  et l'épaisseur  $2h'$ . Dans cette couche, le déplacement s'écrit alors :

$$u_x = \left( C e^{j \hat{k}' y} + D e^{-j \hat{k}' y} \right) e^{j \omega t}$$

avec :  $\hat{k}' = \omega \sqrt{\rho' / \mu'}$

Les six constantes,  $A, B, C, D, E, F$  sont ensuite calculées à l'aide de six conditions aux limites. Deux conditions aux limites imposent le potentiel sur les deux faces du quartz et les

deux suivantes imposent une contrainte nulle sur les surfaces extérieures du système, quartz d'un coté et couche de l'autre. Les deux dernières conditions imposent la continuité du déplacement et de la contrainte entre la couche et le quartz. Le système d'équations s'écrit sous une forme matricielle, dont la résolution permet d'obtenir la constante  $E$ . Cette dernière donne directement l'admittance par unité de surface  $\mathcal{S}$ . Pour alléger l'écriture de l'auteur, nous introduisons la constante intermédiaire  $K'$  sous la forme :

$$K' = \frac{\hat{k}' \mu'}{\hat{k}_q \bar{c}_{66}} \tan(2\hat{k}' h') \quad (88)$$

La relation proposée pour  $\mathcal{S}$  est alors la suivante :

$$\mathcal{S} = \left( \frac{j\omega \varepsilon_{22}}{2h} \right) \frac{\sin(2\hat{k}_q h) + K' \cos(2\hat{k}_q h)}{\sin(2\hat{k}_q h) + K' \cos(2\hat{k}_q h) - \frac{K_{26}^2}{\hat{k}_q h} \left[ 1 - \cos(2\hat{k}_q h) + \frac{K'}{2} \sin(2\hat{k}_q h) \right]} \quad (89)$$

### 5.2.2 Modèle de Martin pour un quartz recouvert d'un film rigide en milieu liquide

Martin *et al.*<sup>30</sup> ont proposé un modèle donnant l'admittance électrique pour un quartz recouvert d'un film mince et rigide, ce dernier étant lui-même au contact d'un liquide d'épaisseur infinie. Par rapport au modèle précédent de Reed, l'analyse tient compte explicitement de deux couches superposées au contact du quartz, ce qui est la caractéristique de la microbalance en milieu liquide.

Martin utilise la même approche et le même formalisme que Reed, dans l'étude précédente, et il obtient les mêmes équations donnant le déplacement (86) et le potentiel (87). Il reprend ensuite l'approximation de Kanazawa (79), pour l'équation de Navier-Stokes, et écrit la vitesse de l'onde dans le liquide sous la forme :

$$v_x = C e^{-\frac{(y-h)(1+j)}{\sqrt{2\eta_e}} \sqrt{\frac{\omega \rho_e}{2\eta_e}}} e^{j\omega t} \quad (90)$$

où  $C$  est une constante d'intégration.

Le comportement de l'onde dans le film n'est pas analysé. Le film n'est pris en compte que par sa masse inerte par unité de surface,  $m_f$  (72).

Les cinq constantes,  $A$ ,  $B$ ,  $E$ ,  $F$  et  $C$  (désignées  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  et  $E$  par l'auteur) sont ensuite calculées à l'aide de cinq conditions aux limites. Par rapport au modèle précédent, c'est la condition de contrainte nulle à la surface du liquide qui disparaît du système, car elle est déjà prise en compte dans la formulation de la vitesse  $v_x$  (90). La condition aux limites, imposant la continuité de la contrainte entre le film et l'eau, s'exprime par le fait que l'accélération du film est provoquée par les contraintes dues au liquide et au quartz.

Parmi les nombreuses relations intervenant dans les calculs intermédiaires, il apparaît en particulier celle-ci :

$$j\hat{k}\bar{c}_{66}\left(Ae^{j2\hat{k}_q h} - Be^{-j2\hat{k}_q h}\right) + e_{26}E + \left[ jm_f\omega + \eta_e(1+j)\sqrt{\frac{\omega\rho_e}{2\eta_e}} \right] C = 0 \quad (91)$$

Comme dans l'étude de Reed, le déplacement électrique et donc l'admittance ne dépendent que de la constante  $E$ . Martin aboutit à la formule suivante pour l'admittance :

$$Y(\omega) = \frac{-j\omega C_0(\sin\psi + \Lambda \cos\psi)}{\frac{K_{26}^2}{\psi}(1 - \cos\psi)(1 - \cos\psi + \Lambda \sin\psi) - (\sin\psi + \Lambda \cos\psi)\left(1 - \frac{K_{26}^2}{\psi} \sin\psi\right)} \quad (92)$$

où  $\Lambda$  est un paramètre provenant du terme en facteur de  $C$  dans l'équation (91). Il représente les contributions cumulées du film et du liquide dans la réponse du quartz.  $\Lambda$  est complexe et s'écrit :

$$\Lambda = \Lambda_r + j\Lambda_i$$

avec une partie réelle :  $\Lambda_r = \frac{\omega m_f + \sqrt{\frac{\omega\rho_e\eta_e}{2}}}{\sqrt{\bar{c}_{66}\rho_q}}$  (93)

et une partie imaginaire :  $\Lambda_i = -\sqrt{\frac{\omega\rho_e\eta_e}{2\bar{c}_{66}\rho_q}}$  (94)

et  $\psi = 2\hat{k}_q h$  est la variation de phase subie par l'onde dans la traversée du quartz.

Deux cas limites peuvent s'appliquer à la relation (92) : un film seul en posant  $\rho_e = 0$ , et un liquide seul en posant  $m_f = 0$ . Dans ces deux cas, et en prenant l'admittance par unité de surface, il est possible de démontrer que les relations (89) et (92) sont rigoureusement identiques. Pour le film seul,  $K'$  (88) se développe en :  $K' = \frac{\omega m_f}{\sqrt{\bar{c}_{66}\rho_q}}$ , et, pour le liquide seul

il se développe en :  $K' = \sqrt{\frac{\omega\rho_e\eta_e}{2\bar{c}_{66}\rho_q}}(1-j)$ . L'apport du modèle de Martin est donc de faire

apparaître la contribution de l'ensemble film plus liquide sous forme de la somme des contributions partielles de chaque couche.

La relation (92) donne l'admittance complète du quartz, contenant à la fois une partie statique et une partie dynamique ou motionnelle, intervenant au voisinage de la résonance. Il est intéressant d'écrire la relation en différenciant les deux parties :

$$Y = j\omega C_0 + \frac{1}{Z_m} \quad (95)$$

$$\text{il s'en déduit : } Z_m = \frac{j}{\omega C_q} \left[ 1 - \frac{1 + \Lambda \cot \psi}{\frac{K_{26}^2}{\psi} \left( 2 \tan \left( \frac{\psi}{2} \right) + \Lambda \right)} \right] \quad (96)$$

La partie imaginaire de  $Z_m$  s'annule pour deux valeurs particulières de la fréquence, correspondant à la fréquence série et à la fréquence parallèle. La pulsation série pour le quartz sans dépôt, c'est-à-dire pour  $\Lambda = 0$ , est notée  $\omega_s$ . Avec un dépôt,  $\Lambda$  est différent de zéro, et la pulsation série devient  $\omega_s + \Delta\omega_s$ . Le développement détaillé de (96) montre que :

$$\frac{\Delta\omega_s}{\omega_s} = -\frac{\Lambda_r}{n\pi}, \text{ avec } \Lambda_r \text{ définie dans (93)} \quad (97)$$

Pour le quartz chargé, la valeur de  $\psi$ , notée  $\psi_{sc}$ , est définie par :

$$\psi_{sc} = n\pi \left( 1 - 4K_{26}^2 / (n\pi)^2 - \Lambda_r / n\pi \right) \quad (98)$$

Tenant compte du fait que  $\psi$  est voisin de  $\pi$ , Martin utilise l'approximation suivante :

$$\tan \left( \frac{\psi}{2} \right) \approx \frac{4\psi}{(n\pi)^2 - \psi^2} \quad (99)$$

ce qui lui permet de déduire l'expression de l'impédance motionnelle :

$$Z_m \cong \left( \frac{(n\pi)^2 \omega \xi_M}{8K_{26}^2 \omega_s^2 C_0} + \frac{n\pi \Lambda_i}{4K_{26}^2 \omega_s C_0} \right) + j\omega \left( \frac{(n\pi)^2}{8K_{26}^2 \omega_s^2 C_0} + \frac{n\pi \Lambda_r}{4K_{26}^2 \omega_s \omega C_0} \right) + \frac{1}{j\omega} \left( \frac{(n\pi)^2}{8K_{26}^2 C_0} \right) \quad (100)$$

Cette relation tient compte de la viscosité du quartz,  $\eta_q$ , reliée au paramètre  $\xi_M$  par :

$$\xi_M = \omega \eta_q / \bar{c}_{66}$$

(a) *Etude du circuit équivalent obtenu à partir du modèle*

L'auteur étudie ensuite le circuit équivalent *BVD*. La fréquence d'excitation du quartz étant toujours voisine d'une fréquence de résonance, il utilise la relation générale donnant l'admittance de la branche motionnelle au voisinage de cette résonance (24). Par inversion, il écrit l'impédance motionnelle sous la forme :

$$Z_m = R_m + j\omega L_m + \frac{1}{j\omega C_m} \quad (101)$$

Les deux relations (100) et (101) sont alors identifiées terme à terme. La partie réelle, le coefficient de  $j\omega$  et celui de  $1/(j\omega)$  dans (100) sont donc identifiés à  $R_m$ ,  $L_m$  et  $C_m$ . Pour le quartz sans dépôt,  $\Lambda_r$  (93) et  $\Lambda_i$  (94) sont nuls, et les trois éléments ne dépendant que du quartz sont désignés  $R_1$ ,  $L_1$  et  $C_1$ . Ces trois éléments s'écrivent donc :

$$L_1 = \frac{(n\pi)^2}{8K_{26}^2 \omega_s^2 C_0}, \quad R_1 = \frac{\eta_q}{\bar{c}_{66} C_1} \left( \frac{\omega}{\omega_s} \right)^2, \quad C_1 = \frac{8K_{26}^2 C_0}{(n\pi)^2}$$

Pour un quartz avec un film au contact d'un liquide  $R_m$  et  $L_m$  déduits de (100) font apparaître  $R_1$  ajouté à un terme dépendant de  $\Lambda_i$  et  $L_1$  ajouté à un terme dépendant de  $\Lambda_r$ . Par ailleurs,  $\Lambda_r$  (93) est la somme d'un terme dépendant du film et d'un terme dépendant du liquide. De son côté,  $\Lambda_i$  (94) ne dépend que du liquide.  $R_m$  et  $L_m$  peuvent donc s'écrire sous la forme :

$$R_m = R_1 + R_2, \quad L_m = L_1 + L_2 + L_3$$

où  $R_2$  et  $L_2$  sont dépendants du liquide et  $L_3$  est dépendant du film. Les expressions de ces trois termes s'obtiennent immédiatement de (93)(94)(100) :

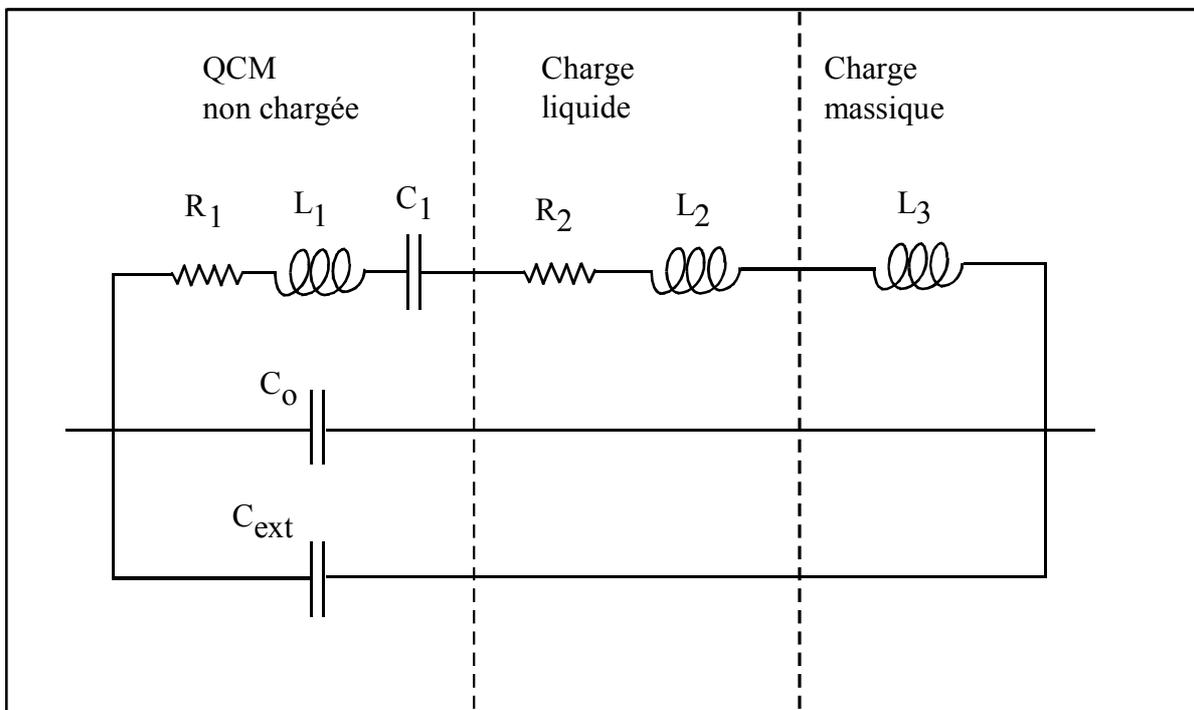
$$L_2 = \frac{L_1 \omega_s}{n\pi} \sqrt{\frac{2\rho_e \eta_e}{\omega \bar{c}_{66} \rho_q}}, \quad R_2 = \frac{\omega_s L_1}{n\pi} \sqrt{\frac{2\omega \rho_e \eta_e}{\bar{c}_{66} \rho_q}} \quad (102)$$

$$L_3 = \frac{L_1 \omega_s}{n\pi} \frac{\rho_s}{\sqrt{\bar{c}_{66} \rho_q}}$$

De plus :  $C_m = C_1$

Le circuit électrique équivalent proposé par Martin est présenté Figure I-16.

La résistance motionnelle  $R_m$  ne dépend pas de la charge massique (film) car celle-ci est supposée être une couche rigide sans perte visqueuse. Pour un quartz 6 MHz immergé dans l'eau, l'augmentation de résistance motionnelle  $R_2$ , calculée à partir de (102), vaut environ 470 ohms. Expérimentalement, la valeur est cependant plus proche de 430 ohms<sup>10</sup>. La capacité motionnelle  $C_m$  apparaît également comme indépendante du dépôt total, à la fois de la couche rigide et de la charge liquide.



*Figure I-16 : Circuit équivalent d'une microbalance à quartz chargée par une couche massique et un liquide (modèle de Martin).*

(b) *Détermination de la valeur de la capacité motionnelle*

La dernière conclusion, concernant l'invariance de la capacité motionnelle, nous semble erronée et basée sur une mauvaise lecture de l'équation (100), due à l'analogie formelle avec l'équation (101). En effet, à la pulsation de résonance du quartz à vide,  $\omega_s$ , la partie imaginaire de  $Z_m$ , notée  $I_m$ , est nulle par définition. Une fois le quartz chargé et pour cette même pulsation  $\omega_s$ , il apparaît une partie imaginaire, notée  $\Delta I_m$ , donnée directement par l'équation (100) :

$$\Delta I_m = \frac{n\pi \Lambda_r}{4K_{26}^2 \omega_s C_0} = -2L_1 \Delta \omega_s, \text{ en tenant compte de la relation (97).} \quad (103)$$

D'une façon générale, pour une pulsation  $\omega$  au voisinage de la résonance  $\omega_s$ , et à partir de l'équation (25), la partie imaginaire de l'impédance motionnelle est donnée par :

$$I_m = \left( L_m \omega - \frac{1}{C_m \omega} \right) \approx 2L_m (\omega - \omega_s) \quad (104)$$

Pour appliquer la relation (104) aux conditions de l'équation (103), il faut fixer  $\omega = \omega_s$ , et prendre la fréquence de résonance du quartz chargé qui vaut  $\omega_s + \Delta \omega_s$ . La relation (104) donne donc :

$$\Delta I_m \approx -2(L_1 + L_2 + L_3) \Delta \omega_s \quad (105)$$

Quelles que soient les valeurs de  $L_2$  et  $L_3$ , on a toujours  $L_2 + L_3 \ll L_1$ , et la relation (105) s'écrit :  $\Delta I_m \approx -2L_1 \Delta \omega_s$ . Ce résultat est donc identique à (103), issu de l'équation (100), et il confirme seulement que  $\Delta I_m$  est essentiellement due à la diminution de la fréquence de résonance. La mise en évidence de  $L_2$  impose un développement au deuxième ordre de la relation (99). En fait, pour une valeur de  $L_2$  quelconque, il existe toujours une valeur de  $C_2$  compatible avec l'équation (100). Cette valeur est donnée par :

$$C_2 = C_1 \frac{(\Delta I_m / \omega_s - L_2)}{L_1 - (\Delta I_m / \omega_s - L_2)} \quad (106)$$

Nous montrerons, dans la partie II.2.5.1 qu'il existe une autre approche permettant, à partir de l'équation (96), d'évaluer rigoureusement les inductances  $L_2$  et  $L_3$ , et de lever l'indétermination de la relation (106).

Le modèle décrit dans cette partie ne prend en compte qu'un film rigide et un liquide au contact du quartz. Pour étudier un quartz ayant un dépôt multicouche, il existe d'autres modèles, dont celui de Rosenbaum-Mason, que nous allons maintenant présenter.

5.2.3 Modèle des lignes de transmission : Mason-Rosenbaum

5.2.3.1 Présentation

Pour étudier le comportement du quartz avec un nombre important de couches déposées, Rosenbaum<sup>31</sup> a repris un modèle de Mason, et l'a adapté à la piézoélectricité. Le modèle initial de Mason étudie la transmission d'une onde plane dans un empilement de couches contiguës d'impédances acoustiques différentes, sans limitation du nombre de couches. Les couches unidimensionnelles sont alors modélisées par des lignes de transmission. L'utilisation d'un modèle électrique dans un problème de transmission d'onde mécanique provient de l'analogie formelle entre les équations utilisées dans les deux problèmes, les contraintes jouant le rôle du potentiel électrique et les déplacements celui du courant électrique. Chaque couche est donc représentée par une matrice à deux dimensions qui transforme le potentiel et le courant d'entrée en potentiel et courant de sortie. Le schéma du modèle élémentaire de Mason, pour une couche homogène, est représenté Figure I-17.

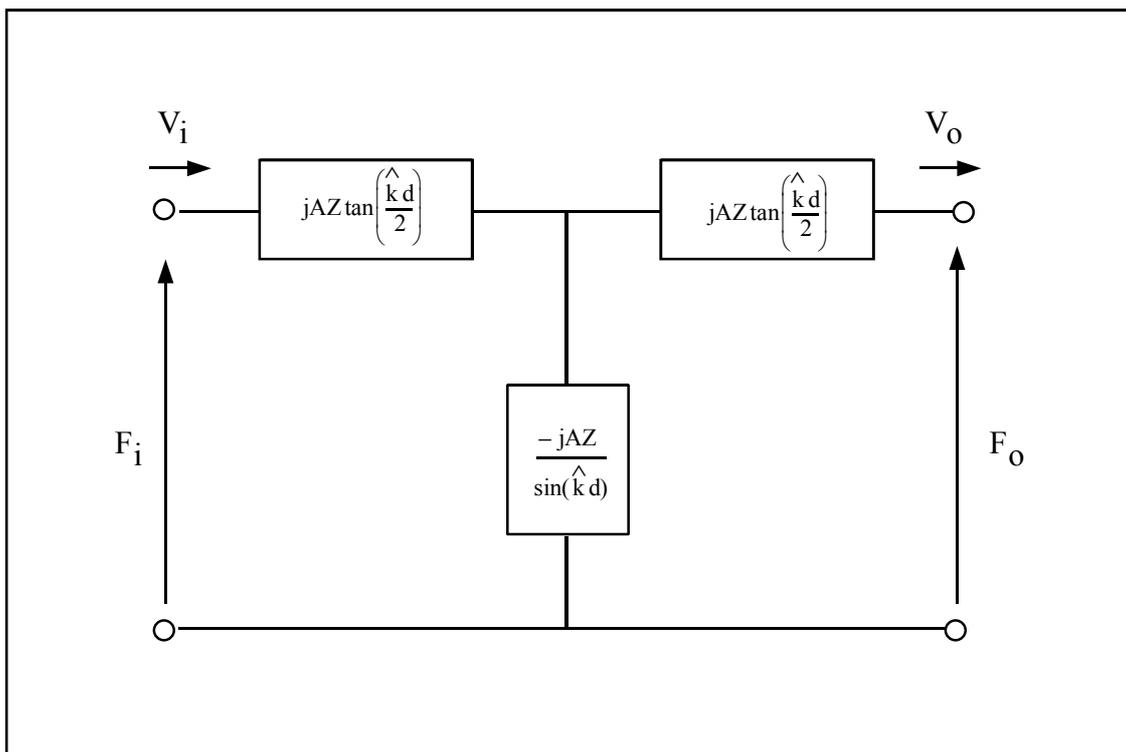


Figure I-17 : Modèle de Mason à 2 ports d'une couche non-piézoélectrique (adapté de Rosenbaum).

Il existe d'autres formulations équivalentes à celle de Mason, car il existe six possibilités pour écrire deux variables de sortie en fonction de deux variables d'entrée parmi les quatre variables de contrainte et de déplacement. Celle choisie est assurément la plus intéressante et elle est une écriture modifiée de la relation (17) :

$$Z_{r_i} = Z_i \frac{Z_{r_{i-1}} + jZ_i \tan(\hat{k}_i d_i)}{Z_i + jZ_{r_{i-1}} \tan(\hat{k}_i d_i)}$$

L'avantage de ce modèle est sa souplesse d'utilisation, car la simulation de l'empilement des couches est ensuite réalisée par le produit consécutif de matrices élémentaires, ce qui se met en œuvre numériquement de façon très simple.

Le modèle de Mason peut être adapté à la piézoélectricité, sous la condition que le système ne contienne qu'une couche piézoélectrique. Cette couche unique est modélisée par un schéma particulier qui fait intervenir une inductance (Figure I-18). Celle-ci établit un couplage entre le potentiel et le courant électriques vrais et le potentiel et courant électriques du modèle, c'est-à-dire représentant les contraintes et les déplacements. Le potentiel réel s'intègre alors naturellement dans le calcul matriciel et permet au final le calcul de l'admittance électrique du système, composé du quartz et des couches déposées.

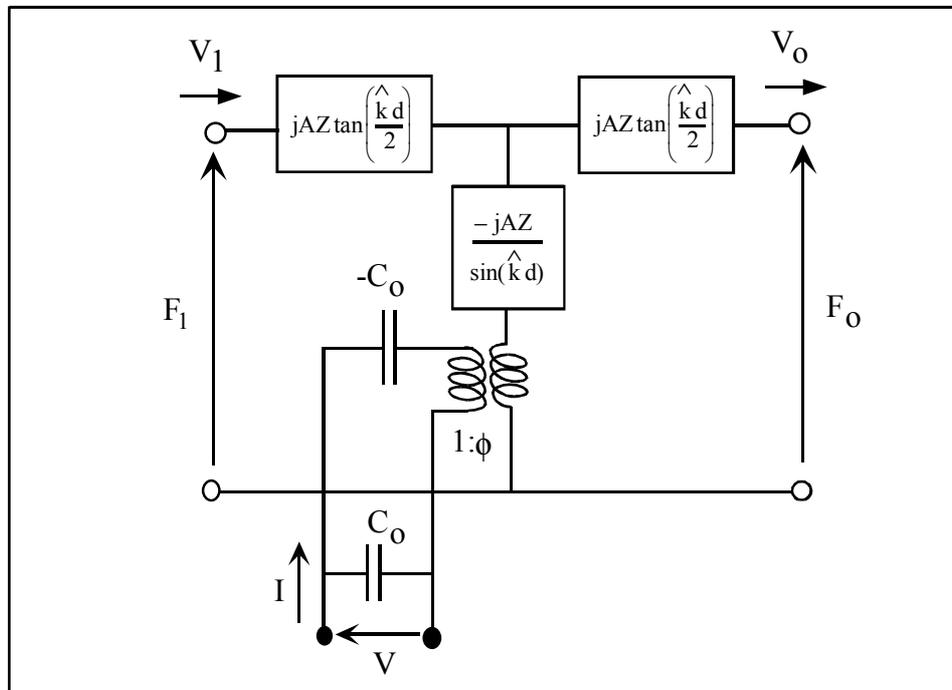


Figure I-18 : Modèle de Mason à 3 ports pour un matériau piézoélectrique (adapté de Rosenbaum).

Nous allons maintenant montrer les deux applications qui ont été faites de ce modèle, par Granstaff d'une part et par Filiâtre d'autre part.

### 5.2.3.2 Application du modèle par Granstaff et Martin

Le modèle général des lignes de transmission a été mis en œuvre par Granstaff et Martin<sup>32</sup> pour donner une formule précise, et effectivement utilisable, de l'admittance d'un quartz au contact de plusieurs couches superposées.

L'épaisseur et le vecteur d'onde dans le quartz sont respectivement notés  $d_q$  et  $\hat{k}_q$ .

L'impédance acoustique du quartz est notée  $Z_q$ .

Les auteurs introduisent quatre paramètres :  $A$ ,  $a$ ,  $b$  et  $\Phi$ , définis par :

$$A = \cos(\hat{k}_q d_q), \quad a = jZ_q \tan\left(\frac{\hat{k}_q d_q}{2}\right), \quad b = \frac{-jZ_q}{\sin(\hat{k}_q d_q)}, \quad \Phi = \frac{e_{26}}{\epsilon_{22}} C_0$$

La manipulation des matrices du modèle met en jeu quatre autres paramètres :

$$A_q = \left[ \frac{j\Phi^2}{\omega C_0} + A(a+b) \right] / \Phi a, \quad B_q = \left[ \frac{2j\Phi^2 a}{\omega C_0} + A(a+2ab) \right] / \Phi a,$$

$$C_q = \frac{j\omega C_0 A(a+b)}{\Phi a}, \quad D_q = \frac{j\omega C_0 A(a^2 + 2ab)}{\Phi a}$$

L'impédance motionnelle électrique du quartz,  $Z_m$ , est alors donnée par :

$$Z_m = \frac{A_q Z_r_s + B_q}{D_q - j\omega C_0 B_q + Z_r_s (C_q - j\omega C_0 A_q)} \quad (107)$$

où  $Z_r_s$  est l'impédance acoustique ramenée de la première couche à l'interface avec le quartz.

Pour un dépôt composé de deux couches, l'impédance ramenée  $Z_r_s$  s'écrit :

$$Z_r_s = \frac{V_q}{I_q} = \frac{jZ_2 \cos(\hat{k}_1 d_1) \sin(\hat{k}_2 d_2) + jZ_1 \sin(\hat{k}_1 d_1) \cos(\hat{k}_2 d_2)}{-(Z_2/Z_1) \sin(\hat{k}_1 d_1) \sin(\hat{k}_2 d_2) + \cos(\hat{k}_1 d_1) \cos(\hat{k}_2 d_2)}$$

L'indice 1 est celui de la couche au contact du quartz et  $Z_1$  et  $Z_2$  sont les impédances acoustiques des deux couches.

Pour une couche unique, on a  $Z_2 = 0$ , d'où :  $Z_r_s = jZ_1 \tan(\hat{k}_1 d_1)$ .

Si la couche est un film mince, alors :  $\tan(\hat{k}_1 d_1) \approx \hat{k}_1 d_1$ , d'où :

$$Z_r_s = j\omega \rho' d_1$$

Si la couche est une masse liquide au contact du quartz,  $Z_1 = \sqrt{j\omega \eta_e \rho_e}$  et  $\hat{k}_1 = \sqrt{\omega / (j\rho_e \eta_e)}$ .

La longueur  $d_1$  est très grande et  $(j \tan(\hat{k}_1 d_1))$  tend alors vers 1. Il se déduit :

$$Z_r_s = (1+j) \sqrt{\frac{\omega \eta_e \rho_e}{2}}$$

Si le quartz est recouvert de deux couches fines, alors :

$$(Z_2/Z_1) \tan(\hat{k}_1 d_1) \tan(\hat{k}_2 d_2) \ll 1 \quad (108)$$

et  $Z_r_s$  s'écrit :  $Z_r_s = jZ_2 \tan(\hat{k}_2 d_2) + jZ_1 \tan(\hat{k}_1 d_1)$

Les contributions des deux couches fines s'ajoutent donc linéairement.

Pour un quartz recouvert d'un dépôt mince au contact d'un liquide, la condition (108) est remplie. L'impédance ramenée vaut alors :

$$Z_{r_s} = j\omega\rho'd_1 + (1+j)\sqrt{\frac{\omega\eta_e\rho_e}{2}}, \text{ où } \rho' \text{ est la masse volumique du dépôt} \quad (109)$$

Il est possible de montrer qu'en insérant cette définition de  $Z_{r_s}$  (109) dans la relation (107), la formule obtenue pour l'admittance motionnelle est identique à celle calculée par Martin (96). Le paramètre  $\Lambda$  donné par la relation (93) dans le modèle de Martin, et  $Z_{r_s}$  donné ci-dessus (109), sont en fait proportionnels et unis par la relation :

$$\Lambda = \frac{Z_{r_s}}{j\sqrt{c_{66}\rho_q}} \quad (110)$$

Ce modèle est donc une extension du modèle précédent de Martin (§ I.5.2.2). Il est cependant plus clair, car il s'appuie sur le formalisme synthétique des lignes de transmission et l'influence des couches déposées apparaît uniquement par l'impédance ramenée à l'interface avec le quartz. Il peut être mis en œuvre dans l'étude des dépôts viscoélastiques car il n'impose aucune condition sur la nature et l'épaisseur des dépôts. Un modèle similaire, développé par Valentin et Filiâtre, propose une écriture différente de l'impédance motionnelle (107).

### 5.2.3.3 Application du modèle par Valentin et Filiâtre

Parallèlement à Granstaff, Valentin et Filiâtre ont développé un modèle s'appuyant sur le formalisme des lignes de transmission de Mason-Rosenbaum. Leur méthode de calcul est cependant différente de celle de Granstaff.

Les notations des auteurs sont voisines de celles de Granstaff. L'impédance acoustique ramenée du dépôt à l'interface avec le quartz est toujours notée  $Z_{r_s}$ , et l'impédance acoustique du quartz est notée  $Z_q$ . La variation de phase de l'onde dans le quartz est désignée par  $x$ ,

avec :  $x = \frac{\hat{k}_q d_q}{2}$ . L'expression de l'impédance motionnelle du quartz,  $Z_m$ , proposée par les

auteurs est alors la suivante :

$$Z_m = \frac{j}{C_0\omega} \left[ 1 - \frac{1}{K_{26}^2 \frac{\tan(x)}{x} B} \right], \text{ avec } B = \frac{1 - \frac{Z_{r_s}}{2Z_q \tan(x)}}{1 - \frac{Z_{r_s}}{2Z_q \tan(2x)}} \quad (111)$$

Un développement algébrique permet de passer de la relation (107) de Granstaff à la relation (111) ci-dessus, et les deux formulations apparaissent donc rigoureusement équivalentes.

En l'absence de dépôt,  $Z_{r_s} = 0$  et  $B = 1$ . En remontant de l'impédance motionnelle (111) à l'impédance totale du quartz, par la relation (95), la formule obtenue est celle du modèle du quartz sans dépôt (51), équivalente à celle du modèle général *BVD* (64) (cf. § I.4.1.2.3). Dans le cas d'un quartz avec dépôt, l'expérience montre que les résultats numériques obtenus à

partir de la relation (111) peuvent être retrouvés par un circuit *BVD*, sous réserve de bien choisir la valeur des composants et la même observation peut être faite pour les modèles de Martin et de Granstaff.

L'intérêt des modèles présentés est donc de montrer que l'influence mécanique des dépôts sur le quartz est bien accessible par la mesure de l'admittance du quartz, interprétable globalement en terme de circuit *BVD*. L'inconvénient de ces modèles reste cependant qu'ils ne relient pas directement la valeur des composants du circuit aux paramètres du dépôt.

Il existe une autre approche, due à Tiersten, qui permet d'obtenir une formulation de l'admittance directement interprétable en terme de circuit *BVD*. Cependant, le modèle original, dit d'analyse des modes propres de vibration, n'a pas été conçu pour une modélisation de microbalance, car il admet l'hypothèse de dépôts identiques sur les deux faces et ne permet pas de simuler les couches liquides. Nous montrerons, dans le Chapitre II, les adaptations que nous avons apportées pour dépasser ces deux limitations et permettre l'application du modèle à la microbalance. Dans un premier temps, nous allons rappeler le modèle original proposé par Tiersten.

### 6. Etude des modes propres de vibration du quartz : modèle de Tiersten <sup>33</sup>

#### 6.1 Présentation du modèle théorique

Le modèle décrit dans cette partie est cité régulièrement dans les travaux de métrologie ayant pour objet la modélisation des quartz d'horloge, et il a été développé par Tiersten pour simuler le fonctionnement du quartz en deux ou trois dimensions. Il permet ainsi d'estimer l'influence de la taille des électrodes ou du profil en coupe du quartz : plano-convexe, plan-plan... Ce type de modèle n'a pas été utilisé, à notre connaissance, dans les études de microbalance, et notre objectif est donc de montrer que le formalisme utilisé permet non seulement de modéliser le quartz, mais également les couches au contact de celui-ci. L'approche retenue pourra sembler compliquée au lecteur réticent aux calculs théoriques, mais elle a l'avantage, à nos yeux, d'appliquer des concepts mathématiques rigoureux et d'aboutir à des résultats clairement formulés.

Parmi les travaux de l'auteur, nous avons retenu celui qui est à la fois le plus simple et le plus proche d'une modélisation de microbalance : l'étude du quartz en coupe AT de dimension infinie avec dépôt. Les éléments adhérents au quartz étant les électrodes, Tiersten ne retient que la seule hypothèse de dépôts rigides et symétriques sur les deux faces du quartz. Comme déjà indiqué, nous étendrons ultérieurement l'étude aux dépôts dissymétriques non rigides.

6.2 Système d'équations pour un quartz soumis à une excitation électrique

6.2.1 Système général

Nous avons conservé un certain nombre de notations de l'auteur, dont l'écriture tensorielle pour les axes :  $Ox_1, Ox_2, Ox_3$ . Les hypothèses retenues sont celles précédentes, à savoir : la vibration  $u$  est en cisaillement d'épaisseur et s'effectue dans une seule direction  $x_1$ , orthogonale à  $x_2$ . Le déplacement mécanique, noté simplement  $u$  au lieu de  $u_1$ , et le potentiel  $\varphi$  ne dépendent géométriquement que de  $x_2$ . Le potentiel d'excitation électrique entre les deux électrodes est désigné par  $V$  et le centre du quartz est choisi comme origine des axes et comme origine du potentiel. On considère qu'il n'existe pas de contraintes extérieures. Par ailleurs, la dépendance en fonction du temps de toutes les variables est de la forme  $e^{j\omega t}$ .

L'épaisseur du quartz vaut  $2h$ , celle de chaque électrode vaut  $2h'$ , comme indiqué Figure I-19. La masse volumique du quartz est notée  $\rho_q$  et celle des électrodes  $\rho'$ .

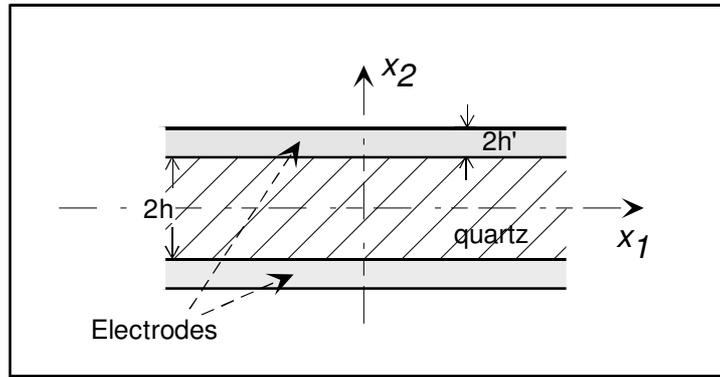


Figure I-19 : Schéma du quartz infini du modèle de Tiersten.

Les équations complètes du système sont données par (1)(19) et (20)(23). Par les approximations déjà mentionnées, et comme dans l'étude générale (32)(39)(37), le système se réduit finalement aux deux équations suivantes :

$$c_{66}u_{,22} + e_{26}\varphi_{,22} + \rho_q\omega^2u = 0 \quad (112)$$

$$e_{26}u_{,22} - \varepsilon_{22}\varphi_{,22} = 0 \quad (113)$$

et en  $x_2 = \pm h$ , la condition aux limites électrique s'exprime par :

$$\varphi = \pm V/2 \quad (114)$$

Les conditions aux limites mécaniques sont ensuite fixées aux interfaces quartz-électrodes. Si le quartz y subit une contrainte  $T$ , l'électrode subit une contrainte opposée  $-T$ . En  $x_2 = +h$ , la normale étant positive, la contrainte sur le quartz est  $T_{12}$ . D'après la loi de Newton (1), et en rappelant qu'il s'agit d'un dépôt rigide, nous avons :

$$T_{12} = -2\rho'h' \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 2\rho'h'\omega^2u \quad (115)$$

avec :  $T_{12} = c_{66}u_{,2} + e_{26}\varphi_{,2}$

En  $x_2 = -h$ , la normale est négative et le quartz subit  $-T_{12}$ .

Les deux conditions aux limites mécaniques peuvent donc se regrouper sous la forme :

$$\text{en } x_2 = \pm h : \quad c_{66}u_{,2} + e_{26}\varphi_{,2} = \pm 2\rho'h'\omega^2 u \quad (116)$$

Tiersten définit un coefficient égal au rapport entre la masse totale des électrodes et la masse du quartz. Ce coefficient est à l'origine désigné par la lettre  $R$ , mais nous préférons le noter  $M_d$ , afin d'éviter la confusion avec une résistance électrique. La définition est donc :

$$M_d = 2\rho'h' / (\rho_q h), \quad (117)$$

L'originalité de la méthode consiste alors à résoudre le problème en trois étapes. La première consiste à retrancher des équations la partie statique du potentiel et du déplacement mécanique afin de n'étudier que la partie soumise à la vibration. La deuxième étape consiste en la recherche des solutions du problème à potentiel d'excitation nul, appelées également modes propres de vibration. Ces solutions formant une famille de fonctions orthogonales, la troisième étape définit la solution générale des modes de vibration avec potentiel d'excitation comme combinaison linéaire des modes propres de vibration.

### **6.2.2 Système d'équations modifié pour l'étude des modes de vibration**

La première étape consiste à éliminer la partie statique, ou non piézoélectrique, du potentiel et du déplacement mécanique du système d'équations (112)-(116). Pour cela, il faut trouver deux nouvelles inconnues de potentiel et de déplacement soumises à des conditions aux limites indépendantes du potentiel d'excitation. Ce changement d'inconnues permet de supprimer la dépendance en  $V$  dans les équations des conditions aux limites (114) et (116).

De façon concrète, deux nouvelles fonctions inconnues du problème,  $\hat{u}$  et  $\hat{\varphi}$ , sont définies de la façon suivante :

$$u = \hat{u} + Kx_2, \text{ et } \varphi = \hat{\varphi} + Vx_2 / (2h) \quad (118)$$

$$\text{avec } K = -e_{26}V / \left[ 2h(c_{66} - 2\rho'h'\omega^2 h) \right] \quad (119)$$

Ce qui permet de modifier les équations (112) et (113). Ces dernières deviennent alors :

$$c_{66}\hat{u}_{,22} + e_{26}\hat{\varphi}_{,22} + \rho_q\omega^2\hat{u} = -\rho_q\omega^2 Kx_2 \quad (120)$$

$$e_{66}\hat{u}_{,22} - \varepsilon_{22}\hat{\varphi}_{,22} = 0 \quad (121)$$

avec, en  $x_2 = \pm h$  :

$$c_{66}\hat{u}_{,2} + e_{26}\hat{\varphi}_{,2} \mp 2\rho'h'\omega^2\hat{u} = 0 \quad (122)$$

$$\hat{\varphi} = 0 \quad (123)$$

Le choix de la constante  $K$  (119) n'est pas arbitraire. En effet, le report dans (116) des nouvelles définitions de  $u$  et  $\varphi$ , issues de (118) et avec  $K$  inconnue, donne la relation suivante :

$$c_{66}(\hat{u}_{,2} + K) + e_{26}\left(\hat{\varphi}_{,2} + \frac{V}{2h}\right) = \pm 2\rho'h'\omega^2\hat{u} + 2\rho'h'\omega^2 Kh \quad (124)$$

$K$  est alors choisie pour supprimer la dépendance en  $V$  dans l'équation (124). En imposant :

$$Kc_{66} + e_{26} \frac{V}{2h} - 2\rho' h' \omega^2 Kh = 0$$

l'équation (124) apparaît bien sous la forme proposée en (122). Le potentiel d'excitation  $V$  n'a pas été éliminé du système mais a été reporté dans la partie droite de l'équation de comportement (120), par l'intermédiaire de  $K$ .

### 6.3 Détermination des modes propres de vibration

La deuxième étape est la résolution de la forme homogène du système (120)-(123). Cette forme s'obtient en supprimant le second membre de l'équation (120), c'est-à-dire en posant  $K=0$ . D'après (119), cela revient à fixer  $V=0$ , et la résolution du système homogène est donc équivalente à la recherche des modes de vibration du quartz à potentiel d'excitation nul. Avec l'hypothèse  $K=0$ , l'équation (120) devient :

$$c_{66}\hat{u}_{,22} + e_{26}\hat{\phi}_{,22} + \rho_q \omega^2 \hat{u} = 0 \quad (125)$$

Le calcul se développe alors en insérant (121) dans (125). Le caractère harmonique du problème en  $\hat{u}$  apparaît immédiatement, et l'antisymétrie de la relation (122) permet de limiter la recherche à une solution de la forme :

$$\hat{u} = A \sin(\hat{k} x_2) \quad (126)$$

Nous préférons conserver la notation  $\hat{k}$  pour le vecteur d'onde, plutôt que  $\eta$  utilisé par l'auteur. Les deux conditions aux limites indépendantes (122) impliquent qu'il n'existe qu'une solution. Si le choix de la solution (126) est incorrect, une des équations ne sera pas respectée et imposera de reprendre une autre expression pour  $\hat{u}$ . Sous la forme proposée en (126), l'inconnue du problème devient le vecteur d'onde  $\hat{k}$ .

$$(121) \text{ et } (123) \text{ impliquent alors : } \hat{\phi} = \frac{e_{26}}{\epsilon_{22}} \hat{u} + Cx_2 \quad (127)$$

$$\text{de (125), il se déduit : } \hat{u} \left( -\hat{k}^2 c_{66} - \hat{k}^2 \frac{e_{26}^2}{\epsilon_{22}} + \rho_q \omega^2 \right) = 0$$

$$\text{En rappelant la définition de } \bar{c}_{66} \text{ (41) : } \bar{c}_{66} = \left( c_{66} + \frac{e_{26}^2}{\epsilon_{22}} \right) \quad (128)$$

$$\text{il vient : } \hat{k}^2 \bar{c}_{66} = \rho_q \omega^2 \quad (129)$$

$$\text{puis, de (123) et (127) : } C = -\frac{e_{26}}{\epsilon_{22}h} A \sin(\hat{k}h) \quad (130)$$

Compte tenu de (126), (127) et (130), l'équation (122) fournit la relation :

$$\cos(\hat{k}h) \hat{k} \left( c_{66} + \frac{e_{26}^2}{\epsilon_{22}} \right) - \sin(\hat{k}h) \left( \frac{e_{26}^2}{\epsilon_{22}h} + 2\rho' h' \omega^2 \right) = 0 \quad (131)$$

Le coefficient de couplage  $K_{26}^2$  est donné par la relation (49) :  $K_{26}^2 = \frac{e_{26}^2}{\epsilon_{22} \bar{c}_{66}}$  (132)

(128) (129) (132) et (131) donnent :

$$\tan(\hat{k}h) = \hat{k}h / \left( K_{26}^2 + \frac{2\rho'h'}{\rho_q h} \hat{k}^2 h^2 \right) \quad (133)$$

Les racines en  $\hat{k}$  de cette dernière équation donnent par (129) les pulsations propres de vibration. Si la masse déposée sur l'électrode et le coefficient de couplage sont petits, alors  $\tan(\hat{k}h)$  est grand et  $\hat{k}h$  est proche de  $n\pi/2$ , avec  $n$  impair. Il apparaît que les solutions de (133) sont en nombre infini et se distinguent par la valeur de  $n$ . Ce nombre  $n$  sera désormais utilisé comme indice pour l'écriture des pulsations propres, notées  $\omega_n$ , et des solutions de l'équation (133), notées  $\hat{k}_n$ .  $\hat{k}_n h$  peut alors s'écrire sous la forme :

$$\hat{k}_n h = n\pi/2 - \Delta_n, \text{ avec } \Delta_n \ll 1 \quad (134)$$

Dans son ouvrage initial <sup>34</sup>, l'auteur développe l'équation (133) au deuxième ordre. En tenant compte de la définition de  $M_d$  (117) et de la relation (134), ce développement s'écrit :

$$\frac{1 - \Delta_n^2/2}{\Delta_n} \approx \frac{n\pi/2 - \Delta_n}{K_{26}^2 + M_d (n^2 \pi^2/4 - \pi \Delta_n + \Delta_n^2)} \quad (135)$$

En négligeant les termes d'ordre trois et plus, cette équation permet d'écrire :

$$\Delta_n^2 (1 + M_d - M_d n^2 \pi^2/8 - K_{26}^2/2) - \Delta_n (n\pi/2 + M_d n \pi) + K_{26}^2 + M_d n^2 \pi^2/4 \approx 0 \quad (136)$$

L'équation (136) se présente donc sous la forme générale :  $a\Delta_n^2 - b\Delta_n + c = 0$ .

La solution de faible amplitude est alors donnée par :

$$\Delta_n = \left( b - \sqrt{b^2 - 4ac} \right) / 2a = \frac{b}{2a} \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{4ac}{b^2}} \right) \quad (137)$$

En admettant les deux hypothèses :  $K_{26}^2 \ll 1$  et  $M_d \ll 1$ , il se déduit :  $(4ac/b^2) \ll 1$ . Nous posons donc :  $\epsilon = 4ac/b^2$ , puis nous utilisons le développement de la racine carrée :

$$\sqrt{1 + \epsilon} = 1 + \frac{1}{2}\epsilon - \frac{1}{8}\epsilon^2 + (\epsilon^3)$$

La valeur de la solution de faible amplitude (137) est alors :

$$\Delta_n \approx \frac{b}{2a} \left[ 1 - 1 + \frac{2ac}{b^2} + 2 \left( \frac{ac}{b^2} \right)^2 \right] = \frac{c}{b} \left( 1 + \frac{ac}{b^2} \right) \quad (138)$$

L'auteur s'est limité à la détermination de  $\Delta_n$  au premier ordre de précision en  $M_d$  et  $K_{26}^2$ . Il a donc négligé le terme  $(ac/b^2)$  devant 1, et proposé la formulation suivante :

$$\Delta_n \approx \frac{c}{b} = \frac{K_{26}^2 + M_d n^2 \pi^2/4}{n\pi/2 + M_d n \pi} \approx \frac{2K_{26}^2}{n\pi} + M_d \frac{n\pi}{2} \quad (139)$$

Nous montrerons, dans la partie II.2.1, que l'équation (138) peut être utilisée telle quelle, c'est-à-dire au deuxième ordre de précision en  $M_d$  et  $K_{26}^2$ , ce qui nous permettra d'obtenir

une estimation plus précise de la réponse de la microbalance, dans le cas où elle est recouverte d'un dépôt épais.

En reprenant le développement de l'auteur, nous insérons (139) dans (134), ce qui permet d'écrire  $\hat{k}_n h$  sous la forme :

$$\hat{k}_n h \approx \frac{n\pi}{2} \left( 1 - \frac{4K_{26}^2}{n^2 \pi^2} - M_d \right) \quad (140)$$

De (140) et (129), l'auteur obtient la pulsation propre:

$$\omega_n \approx \frac{n\pi}{2h} \left( \frac{\bar{c}_{66}}{\rho} \right)^{1/2} \left( 1 - \frac{4K_{26}^2}{n^2 \pi^2} - M_d \right) \quad (141)$$

Cette formule reste vraie en calcul complexe si  $\bar{c}_{66}$  ou  $M_d$  contient un terme d'amortissement, auquel cas  $\omega_n$  est remplacé par l'écriture complexe  $\bar{\omega}_n$ .

Les fonctions  $\hat{u}_n, \hat{\phi}_n$  :

$$\hat{u}_n = A_n \sin(\hat{k}_n x_2), \quad \hat{\phi}_n = \frac{e_{26}}{\epsilon_{22}} A_n \left[ \sin(\hat{k}_n x_2) - \frac{x_2}{h} \sin(\hat{k}_n h) \right] \quad (142)$$

forment l'ensemble des solutions propres du système homogène, dont l'amplitude  $A_n$  est calculée ci-dessous.

#### 6.4 Calcul de l'amplitude des modes forcés et de l'admittance

Tiersten s'appuie ensuite sur la relation fondamentale d'orthogonalité des modes propres de vibration pour calculer l'amplitude de vibration. Nous avons rappelé, en Annexe 1.1.1, la relation générale à l'origine de cette propriété d'orthogonalité. Cette propriété d'orthogonalité permet alors de rechercher la solution du problème avec potentiel d'excitation (120)-(123) comme combinaison linéaire des  $\hat{u}_n, \hat{\phi}_n$ . La solution, notée  $\hat{u}, \hat{\phi}$ , s'écrit :

$$\hat{u} = \sum_n \hat{u}_n \quad \hat{\phi} = \sum_n \hat{\phi}_n \quad (143)$$

Le paramètre inconnu étant l'amplitude  $A_n$  de chaque fonction propre (142).

Dans le développement d'une fonction  $\hat{u}$  en fonctions orthogonales  $\hat{u}_n$ , la valeur de chaque coefficient  $A_n$  s'obtient par le produit scalaire de la fonction  $\hat{u}$  avec chaque fonction de la base  $\hat{u}_n$ , ce qui s'exprime par la relation suivante :

$$A_n = \int_{-h}^{+h} \hat{u}_n u \, dx_2 + 2M_d h (\hat{u}_n u)(h)$$

Cette relation théorique n'est pas directement exploitable et doit être remplacée par une seconde, faisant intervenir le second membre de l'équation (120) :  $-\rho \omega^2 K x_2$ . Cette seconde relation, également démontrée en Annexe 1.1.2.3, est la suivante :

$$A_n = \frac{\int_{-h}^{+h} (-\rho_q \omega^2 K x_2) \hat{u}_n \, dx_2}{(\omega^2 - \omega_m^2) I_n} \quad (144)$$

avec : 
$$I_n = \int_{-h}^{+h} \hat{u}_n^2 dx_2 + 2M_d h (\hat{u}_n^2)(h) = h - \frac{\sin(2\hat{k}_n h)}{2\hat{k}_n} + 2M_d h \sin^2(\hat{k}_n h) \quad (145)$$

L'expression exacte de l'amplitude est alors la suivante :

$$A_n = Kh \frac{2\omega^2}{(\omega^2 - \omega_n^2) \hat{k}_n^2 h^2} \frac{\hat{k}_n h \cos(\hat{k}_n h) - \sin(\hat{k}_n h)}{\left[ 1 - \frac{\sin(2\hat{k}_n h)}{2\hat{k}_n h} + 2M_d \sin^2(\hat{k}_n h) \right]} \quad (146)$$

Les relations (143) et (146) donnent la solution en  $\hat{u}, \hat{\phi}$  du problème avec variables modifiées, c'est-à-dire ne tenant compte que de la vibration. Pour obtenir la solution complète du problème, c'est-à-dire tenant compte de la partie statique du potentiel et du déplacement mécanique, il faut appliquer les changements de variables décrits dans (118), ce qui donne :

$$u = \left[ K x_2 + \sum_n A_n \sin(\hat{k}_n x_2) \right] e^{j\omega t} \quad (147)$$

$$\phi = \left\{ \frac{V x_2}{2h} + \frac{e_{26}}{\epsilon_{22}} \sum_n A_n \left[ \sin(\hat{k}_n x_2) - \frac{\sin(\hat{k}_n h) x_2}{h} \right] \right\} e^{j\omega t} \quad (148)$$

Les deux relations (147) et (148) permettent de calculer directement l'admittance électrique du quartz. En rappelant que l'admittance  $Y$  se définit comme le rapport entre le courant  $I$ , entrant dans le quartz en  $x_2 = h$ , et le potentiel imposé entre les deux électrodes,  $V$  :

$$Y = \frac{I}{V}$$

Le courant  $I$  est la dérivée de la charge sur l'électrode,  $q_s(h)$ , reliée par la loi de Gauss au déplacement électrique dans le quartz,  $D_2(h)$ , et à l'aire de l'électrode  $S_q$  :

$$I = \frac{\partial q_s}{\partial t}(h) \text{ et } q_s(h) = -D_2(h) S_q$$

d'où : 
$$Y = -j\omega \frac{D_2(h) S_q}{V} \quad (149)$$

Le déplacement électrique est fonction du déplacement mécanique et du potentiel suivant la loi classique (21) (20) :

$$D_2 = e_{26} u_{,2} - \epsilon_{22} \phi_{,2} \quad (150)$$

Dans l'équation (150), tous les termes provenant des dérivées de  $\left[ \sin(\hat{k}_n x_2) \right]$  s'annulent. Le déplacement électrique, constant dans tout le quartz, s'écrit alors :

$$D_2 = \left[ \frac{-V \epsilon_{22}}{2h} + e_{26} K + \frac{e_{26}}{h} \sum_n \sin(\hat{k}_n h) A_n \right] e^{j\omega t} \quad (151)$$

La constante  $K$  est définie par la relation (119) :  $K = -e_{26}V / \left[ 2h(c_{66} - 2\rho'h'\omega^2 h) \right]$ . Elle peut être écrite sous une forme plus accessible après quelques transformations. Les équations (49) (128) (117) (129) s'écrivent respectivement :

$$K_{26}^2 = \frac{e_{26}^2}{\bar{c}_{66}\epsilon_{22}}, \quad \bar{c}_{66} = \left( c_{66} + \frac{e_{26}^2}{\epsilon_{22}} \right), \quad M_d = 2\rho'h' / (\rho_q h), \quad \hat{k}^2 \bar{c}_{66} = \rho_q \omega^2$$

d'où : 
$$\frac{e_{26}^2}{\epsilon_{22}} = K_{26}^2 \bar{c}_{66} \Rightarrow \bar{c}_{66} (1 - K_{26}^2) = c_{66}, \quad \bar{c}_{66} = c_{66} / (1 - K_{26}^2) \quad (152)$$

puis : 
$$2\rho'h'\omega^2 h = M_d \rho_q h (\hat{k}^2 \bar{c}_{66} / \rho_q) h = c_{66} M_d \hat{k}^2 h^2 / (1 - K_{26}^2)$$

Le terme précédent fait partie du dénominateur de  $K$ . En multipliant en haut et en bas par  $(1 - K_{26}^2)$ , nous obtenons :

$$K = -\frac{e_{26}V}{2hc_{66}} K_1, \quad \text{avec : } K_1 = \frac{1 - K_{26}^2}{1 - K_{26}^2 - M_d \hat{k}^2 h^2} \quad (153)$$

L'auteur introduit le coefficient  $\hat{K}_{26}^2$ , légèrement différent de  $K_{26}^2$  :  $\hat{K}_{26}^2 = \frac{e_{26}^2}{\epsilon_{22} c_{66}}$

De la définition de  $\hat{K}_{26}^2$  (49) et de la relation entre  $\bar{c}_{66}$  et  $c_{66}$  (152), il se déduit :

$$K_{26}^2 = \hat{K}_{26}^2 (1 - K_{26}^2) \Rightarrow K_{26}^2 = \frac{\hat{K}_{26}^2}{1 + \hat{K}_{26}^2} \quad (154)$$

A partir de (153) (146) et (154), et en ressortant la constante  $K$  de l'amplitude  $A_n$ , le déplacement électrique (151) s'écrit :

$$D_2 = \frac{-V\epsilon_{22}}{2h} \left[ 1 + \hat{K}_{26}^2 K_1 + \hat{K}_{26}^2 K_1 \sum_n \sin(\hat{k}_n h) \frac{A_n}{Kh} \right] e^{i\omega t}$$

L'admittance (149) s'écrit alors :

$$Y = j\omega \frac{S_q \epsilon_{22}}{2h} \left[ 1 + \hat{K}_{26}^2 K_1 + \hat{K}_{26}^2 K_1 \sum_n \sin(\hat{k}_n h) \frac{A_n}{Kh} \right] \quad (155)$$

Tiersten évalue  $Y$  à l'ordre zéro, c'est-à-dire en ne conservant que les termes principaux de chaque expression.  $\sin(\hat{k}_n h)$  est alors remplacé par  $(-1)^{\frac{(n-1)}{2}}$ , et  $A_n / (Kh)$  devient :

$$\frac{A_n}{Kh} = \frac{8(-1)^{\frac{n-1}{2}}}{n^2 \pi^2 (\omega_n^2 / \omega^2 - 1)} \quad (156)$$

$K_1$  (153) est considéré égal à 1. Il est à noter que  $\omega_n$  peut être remplacé par son expression complexe  $\bar{\omega}_n$ , sans modification de la forme des équations. Par ailleurs, au voisinage de la  $n^{\text{ième}}$  résonance, la somme infinie de (155) se réduit au  $n^{\text{ième}}$  terme. D'où, la formule de l'admittance proposée par Tiersten :

$$Y = \frac{j\omega S_q \epsilon_{22}}{2h} \left[ 1 + \hat{K}_{26}^2 + \frac{8\hat{K}_{26}^2}{n^2 \pi^2 (\bar{\omega}_n^2 / \omega^2 - 1)} \right] \quad (157)$$

En partant de la capacité statique du quartz,  $C_{qs}$  (50), la capacité parallèle  $C_0$  obtenue par (157) semble égale à :  $C_{qs} (1 + \hat{K}_{26}^2)$ . En fait, comme suggéré par Détaint<sup>35</sup>, cette valeur est celle calculée à fréquence nulle à partir de la relation (155), et comme montré dans le paragraphe I.4.1.2.3, elle contient aussi la somme, égale à  $\hat{K}_{26}^2$ , de toutes les capacités motionnelles. La capacité parallèle  $C_0$  donnée par (155) est donc bien égale à la capacité statique  $C_{qs}$ .

La formulation de l'admittance (155)(157) est identique à celle du modèle *BVD*, et l'identification terme à terme est possible de façon rigoureuse. Cette comparaison sera faite, dans le paragraphe II.2.4, une fois que nous aurons montré les modifications que nous avons apportées au modèle de Tiersten pour l'adapter à la microbalance. Les modifications porteront sur la prise en compte de la dissymétrie des dépôts, l'élargissement de la définition du coefficient  $M_d$  pour les dépôts non rigides, et la dépendance de  $M_d$  à la fréquence. Par ailleurs, la formule de la pulsation propre sera développée à l'ordre deux, et celle de l'admittance à l'ordre un, afin d'évaluer correctement l'influence des dépôts.

## **7. Piégeage d'énergie par métallisation partielle**

Tous les utilisateurs de microbalance constatent que les quartz commerciaux sont livrés avec des électrodes de taille sensiblement plus petite que le quartz lui-même. Cette géométrie n'est pas arbitraire car elle améliore la stabilité de la résonance. L'origine de ce phénomène a une explication théorique, appelée piégeage d'énergie, que nous allons exposer dans cette partie. Cette présentation a essentiellement pour but de mettre en évidence les mécanismes d'interaction entre les différentes zones du quartz, qui nous permettront, dans la partie II.4, de donner une explication au comportement du quartz mis au contact d'un électrolyte conducteur.

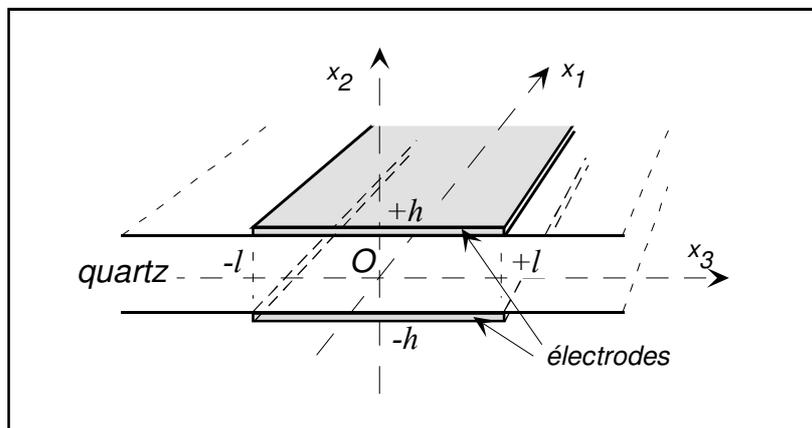
### **7.1 Introduction**

Les premiers quartz utilisés en mode de cisaillement d'épaisseur avaient des faces parallèles et une métallisation complète de chacune des faces. Empiriquement, il s'est avéré que la stabilité des oscillateurs était meilleure quand le profil du quartz était aminci du centre vers l'extérieur et quand la superficie des métallisations diminuait. Par ailleurs, pour les quartz utilisés en filtres haute fréquence, l'épaississement des électrodes d'aménées de courant engendre des pics de résonance parasites. Tous ces phénomènes sont liés au comportement de l'onde se propageant dans des zones d'épaisseurs différentes. Pour les filtres à quartz, l'influence de la géométrie des électrodes a été étudiée dès les années 1930 par Bechmann, qui a donné une

relation empirique corrélant le diamètre et l'épaisseur des métallisations avec le nombre de pics parasites. En 1965, Shockley<sup>36</sup> a repris cette étude de manière théorique, en analysant le passage de l'onde entre des zones d'épaisseurs différentes. Il a obtenu des abaques qui confirment les relations de Bechmann pour les filtres, et il a expliqué le phénomène de piégeage d'énergie se produisant dans les quartz d'oscillateur, quand la métallisation est réduite ou le quartz aminci sur sa périphérie.

### 7.2 Relation de couplage entre les parties métallisée et non métallisée

Dans l'analyse du piégeage d'énergie élaborée par Shockley, l'onde n'est plus considérée comme étant de pur cisaillement. Cette dernière hypothèse est en effet justifiée en dimension infinie, mais ne peut plus être prise en compte, a priori, en dimension finie. L'image d'une onde se réfléchissant entre les deux faces du quartz doit être accompagnée de celle d'une onde se propageant également latéralement.



*Figure I-20 : Quartz à deux électrodes rectangulaires infinies.*

Dans cette hypothèse de directions de propagation multiples, les équations doivent tenir compte de la dépendance de l'amplitude en coordonnée horizontale, suivant l'axe de propagation. Celui-ci est pris suivant  $x_3$  pour simplifier les calculs. La troisième direction,  $x_1$ , est infinie, mais elle reste celle selon laquelle s'effectue la vibration (Figure I-20). L'épaisseur du quartz est  $2h$  et la largeur des électrodes  $2l$ .

La dépendance latérale de l'onde en  $x_3$  est cependant faible par rapport à la dépendance en coordonnée d'épaisseur  $x_2$ , et la longueur d'onde latérale est donc nettement supérieure à la longueur d'onde d'épaisseur. Cette constatation permet d'éliminer plusieurs termes négligeables dans les équations pour ne conserver que les dérivées partielles significatives. En notant  $u$  le déplacement suivant  $x_1$ , l'équation finale se trouve alors un peu différente du modèle en onde plane, et contient la dérivée suivant  $x_3$ . Elle s'écrit :

$$\bar{c}_{66} \frac{\partial^2 u}{\partial x_2^2} + c_{55} \frac{\partial^2 u}{\partial x_3^2} + \rho_q \omega^2 u = 0 \quad (158)$$

La résolution de cette équation s'effectue par séparation des variables et recherche d'une solution générale de la forme :

$$u(x_2, x_3) = u_2(x_2)u_3(x_3) \text{ avec } u_i(x_i) = A_i e^{i\xi_i x_i} + B_i e^{-i\xi_i x_i}, i=2, 3 \quad (159)$$

Pour différencier la dépendance verticale, il est repris la notation habituelle en posant :  $\hat{k} = \xi_2$ , et l'indice 3 devenant superflu pour la dépendance latérale, il est noté  $\xi$  au lieu de  $\xi_3$ .

En insérant (159) dans (158), il apparaît la relation, dite de dispersion, reliant  $\hat{k}$  et  $\xi$  à  $\omega$  :

$$\bar{c}_{66}\hat{k}^2 + c_{55}\xi^2 = \rho_q \omega^2 \quad (160)$$

Dans le cas d'une onde plane seule, on obtient la relation classique donnant la pulsation de la résonance fondamentale :

$$\omega_c = \left( \frac{\bar{c}_{66}}{\rho_q} \right)^{1/2} \hat{k},$$

avec, à l'ordre zéro :  $\hat{k} \approx n \frac{\pi}{2h}$ , où  $n = 1, 3, 5, \dots$  est le numéro de l'harmonique.

En considérant que la fréquence propre de l'onde de cisaillement n'est que faiblement modifiée par l'onde latérale, l'auteur adopte l'approximation d'une valeur fixe pour cette fréquence, et il déduit la relation finale :

$$c_{55}\xi^2 = \rho_q (\omega^2 - \omega_c^2) \quad (161)$$

Cette équation montre donc que si la pulsation  $\omega$  est inférieure à la pulsation de résonance  $\omega_c$ , alors  $\xi$  est imaginaire. La dépendance horizontale est alors une exponentielle décroissante. Une vibration en cisaillement d'épaisseur transmise à l'extrémité d'un quartz ne se propage le long du quartz que si sa fréquence est supérieure à la fréquence de résonance, ce qui explique l'utilisation du quartz en filtre haute fréquence. De même pour les quartz de microbalance, la partie externe non métallisée ayant une fréquence propre supérieure à celle de la partie centrale métallisée, elle joue un rôle de barrière pour la propagation de l'onde engendrée au centre, ce qui justifie l'expression « piégeage d'énergie » utilisée pour décrire ce phénomène. Pour l'onde décroissante, la longueur de propagation,  $\delta$ , est définie par :

$$\delta = 1/|\xi| = K_p (\omega_c - \omega)^{-1/2}, \text{ avec } K_p \text{ constante.}$$

La longueur  $\delta$  est d'autant plus petite que la différence de fréquence ( $\omega_c - \omega$ ) est élevée.

Pour résoudre le passage de l'onde à l'interface métallisation-quartz nu, la relation (161) impose de séparer le problème en deux,  $\omega_c$  étant différent dans les deux parties. Dans chaque zone, la dépendance en  $x_2$  est maintenue sous la forme d'une fonction sinusoïdale. Pour la dépendance en  $x_3$ , la solution est recherchée par une fonction cosinus pour la zone métallisée, et par une exponentielle décroissante pour la zone extérieure. De (159), celles-ci s'écrivent donc:

$$\text{pour la partie non métallisée : } u^i = U^i \sin(\hat{k}^i x_2) e^{-\xi^i (x_3 - l)} \quad (162)$$

$$\text{pour la partie métallisée : } u^e = U^e \sin(\hat{k}^e x_2) \cos \xi^e x_3 \quad (163)$$

Le système est alors composé de deux résonateurs de fréquences propres différentes, dont les amplitudes sont inconnues. Ces deux résonateurs étant mécaniquement reliés à la frontière entre les deux zones, il faut écrire la continuité des déplacements d'une part, et des contraintes d'autre part, en tout point de la frontière :

$$u^i = u^e \text{ et } \frac{\partial u^i}{\partial x_3} = \frac{\partial u^e}{\partial x_3} \text{ à la frontière, soit } x_3 = l .$$

Ce qui donne le système suivant :  $U^e \cos(\xi^e l) - U^i = 0$

$$U^e \xi^e \sin(\xi^e l) - \xi^i U^i = 0 \quad (164)$$

qui a une solution non triviale en  $U^e, U^i$ , si le déterminant s'annule, d'où :

$$\tan(\xi^e l) = \xi^i / \xi^e \quad (165)$$

$\xi^i$  et  $\xi^e$  sont données, chacun pour leur zone, par l'équation (161). En notant  $f_{ci}$  la fréquence de résonance fondamentale de la partie non métallisée, et  $f_{ce}$  celle de la partie métallisée, l'équation (165) s'écrit alors sous la forme suivante :

$$\tan \left[ \frac{\pi l}{2h} \left( \frac{c_{66}}{c_{55}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{f^2}{f_{ce}^2} - n^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right] = \frac{f_{ce}}{f_{ci}} \left( \frac{n^2 f_{ci}^2 - f^2}{f^2 - n^2 f_{ce}^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (166)$$

Cette équation n'est vérifiée que pour certaines valeurs de  $f$ , et ce sont ces valeurs de  $f$  qui donnent les fréquences propres de résonance du quartz complet. La solution la plus faible, toujours existante, est dite harmonique, et les suivantes, éloignées de quelques kHz pour un quartz à 6 MHz, sont dites anharmoniques. L'existence ou non des anharmoniques, comme solutions de (166), dépend de la géométrie des électrodes.

Les solutions de (166) ne peuvent pas être exprimées analytiquement, mais seulement calculées numériquement. A partir de ces calculs, l'auteur a obtenu l'abaque de la Figure I-21. Cet abaque fait intervenir deux fréquences adimensionnelles,  $\Omega_0$  pour la partie centrale métallisée et  $\Omega_{te}$  pour la solution de l'équation (166), la fréquence de la zone externe non métallisée,  $f_{ci}$ , étant utilisé comme coefficient de normalisation :

$$\Omega_0 = f_{ce} / f_{ci}, \quad \Omega_{te} = f / f_{ci}$$

Dans la Figure I-21,  $n$  est l'indice sur le numéro d'harmonique habituel, toujours impair : 1, 3, 5... et il varie de 1, pour le fondamental, jusqu'à l'infini pour les partiels. La lettre  $\nu$  est l'indice sur les solutions de (166), la première solution, harmonique, ayant 0 pour valeur de  $\nu$ , et les suivantes, anharmoniques, ayant 1, 2, 3, etc. comme valeurs de  $\nu$  (les notations de l'auteur sont  $p$  et  $n$  au lieu de  $n$  et  $\nu$ ). L'abaque permet alors d'obtenir les fréquences propres solutions,  $\Omega_{te}$ , en fonction du rapport  $l/(2h)$  et de la fréquence adimensionnelle  $\Omega_0$ .

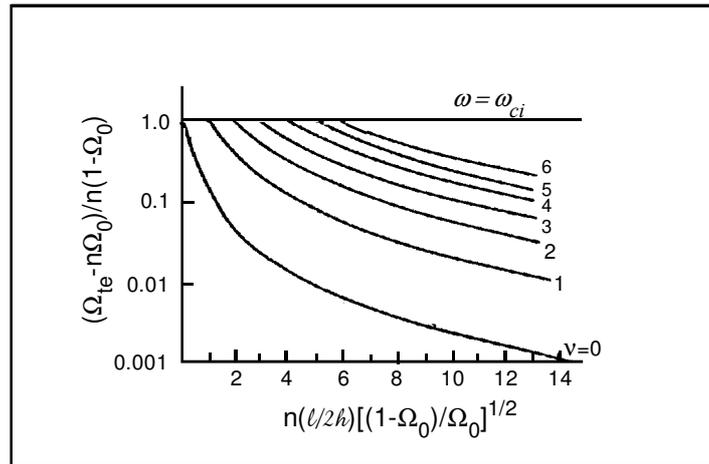


Figure I-21 : Abaque de Shockley, donnant le nombre de modes de vibration en fonction de la fréquence adimensionnelle et des paramètres géométriques de la zone métallisée.

Pour un partiel d'indice  $n$  donné, le nombre de solutions est donc limité, jamais nul, et augmente quand la différence  $f_{ci} - f_{ce}$  augmente. L'accroissement d'épaisseur de l'électrode centrale d'une part, et celui de  $l$ , demi-largeur de métallisation, d'autre part, vont dans le sens d'un éloignement des deux fréquences,  $f_{ci}$  et  $f_{ce}$ , et donc d'une augmentation du nombre de solutions de (166), chaque nouvelle fréquence propre étant la cause d'un pic parasite observé par les utilisateurs de filtres à quartz. Cette approche théorique confirme donc la démarche empirique de suppression des pics de résonance parasite par limitation de la métallisation en épaisseur et/ou en largeur. Pour les utilisateurs de microbalances, il apparaît que l'épaississement des dépôts favorise les fréquences parasites, augmentant le risque d'instabilité de la fréquence d'accrochage de l'oscillateur.

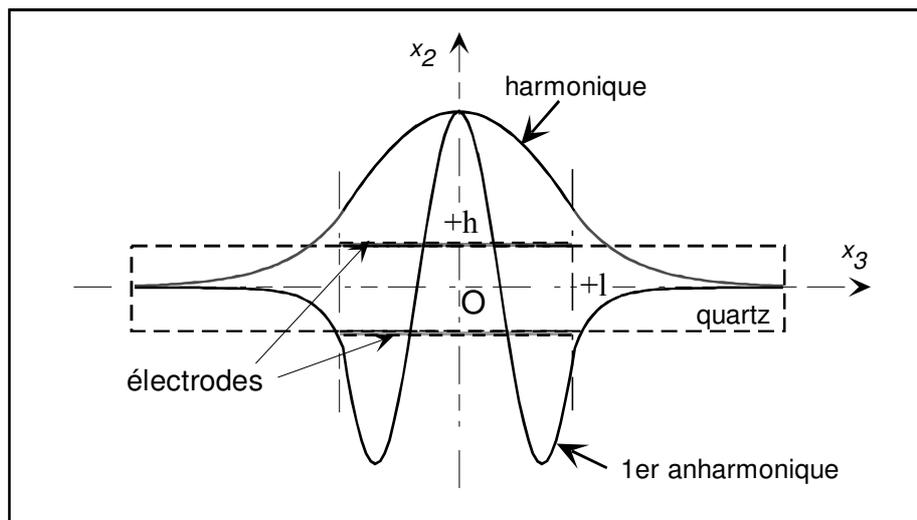


Figure I-22 : Amplitudes de l'onde pour l'harmonique et le premier anharmonique.

A partir d'une solution de (166), les relations (161), (162) et (163) permettent de calculer le profil du déplacement de l'onde. La Figure I-22 donne ces profils pour l'harmonique et le premier anharmonique, l'échelle étant arbitraire entre les deux déplacements.

Quand  $l$ , largeur des électrodes, tend vers l'infini, le nombre d'anharmoniques tend aussi vers l'infini et la fréquence de la première solution tend vers  $f_{ce}$ , qui est la solution du problème du quartz à surface infinie. De par la relation (161),  $\xi^i$  tend vers la valeur finie :

$$\xi^i = \left[ \frac{\rho_q}{c_{55}} (\omega_e^2 - \omega_i^2) \right]^{\frac{1}{2}}$$

### 7.3 Circuit électrique équivalent pour un quartz partiellement métallisé

Dans le cas où il existe  $(N-1)$  anharmoniques, le circuit électrique équivalent est composé de  $N$  branches parallèles, composées chacune d'un circuit  $R-L-C$  série, et, de ce point de vue, les anharmoniques apparaissent dans le circuit final sous la même forme que les modes partiels de vibration. Cependant, la valeur des composants  $R$ ,  $L$  et  $C$  nouvellement introduits n'est pas accessible de façon immédiate. Chacune des deux zones, métallisée et non métallisée, peut être modélisée, avant le couplage, par un circuit équivalent  $BVD$ , et une approche intéressante est de modéliser le couplage mécanique, précédemment décrit, par un couplage purement électrique entre les deux circuits équivalents initiaux. Ballato a étudié ce problème<sup>37</sup>, mais la modélisation électrique qu'il retient est du type « lignes de transmission », identique à celle proposée par Mason pour l'onde plane infinie (Figure I-18). Ballato tient compte de tous les modes de vibration mis en jeu, et pour les trois ondes ayant le même axe de propagation, choisi normal à la surface du matériau, il démontre d'abord qu'elles peuvent être modélisée par une ligne de transmission. Il montre ensuite que le couplage mécanique entre deux matériaux mécaniquement reliés peut être simulé par le circuit indiqué Figure I-23.b.

Il propose également un circuit électrique permettant la transformation entre les coordonnées des vecteurs propres de Christoffel et les coordonnées absolues. L'ajout d'un dépôt sur le quartz se traduit également par l'incorporation d'un circuit supplémentaire dans le montage. De son analyse, Ballato déduit que l'étude d'un matériau piézoélectrique peut se résoudre rigoureusement sous la forme d'un circuit équivalent composé de lignes de transmission couplées. Le schéma de la Figure I-23.a représente ainsi le cas simple de deux lames piézoélectriques reliées mécaniquement, chacune étant excitée par un champ électrique indépendant perpendiculaire aux deux faces, et sans charge massique en surface. Cette géométrie est voisine de celle étudiée dans la partie I.7.2 quand il n'y a plus de potentiel d'excitation  $V_2$ , le circuit restant ouvert aux bornes de la capacité  $+C_{02}$ .

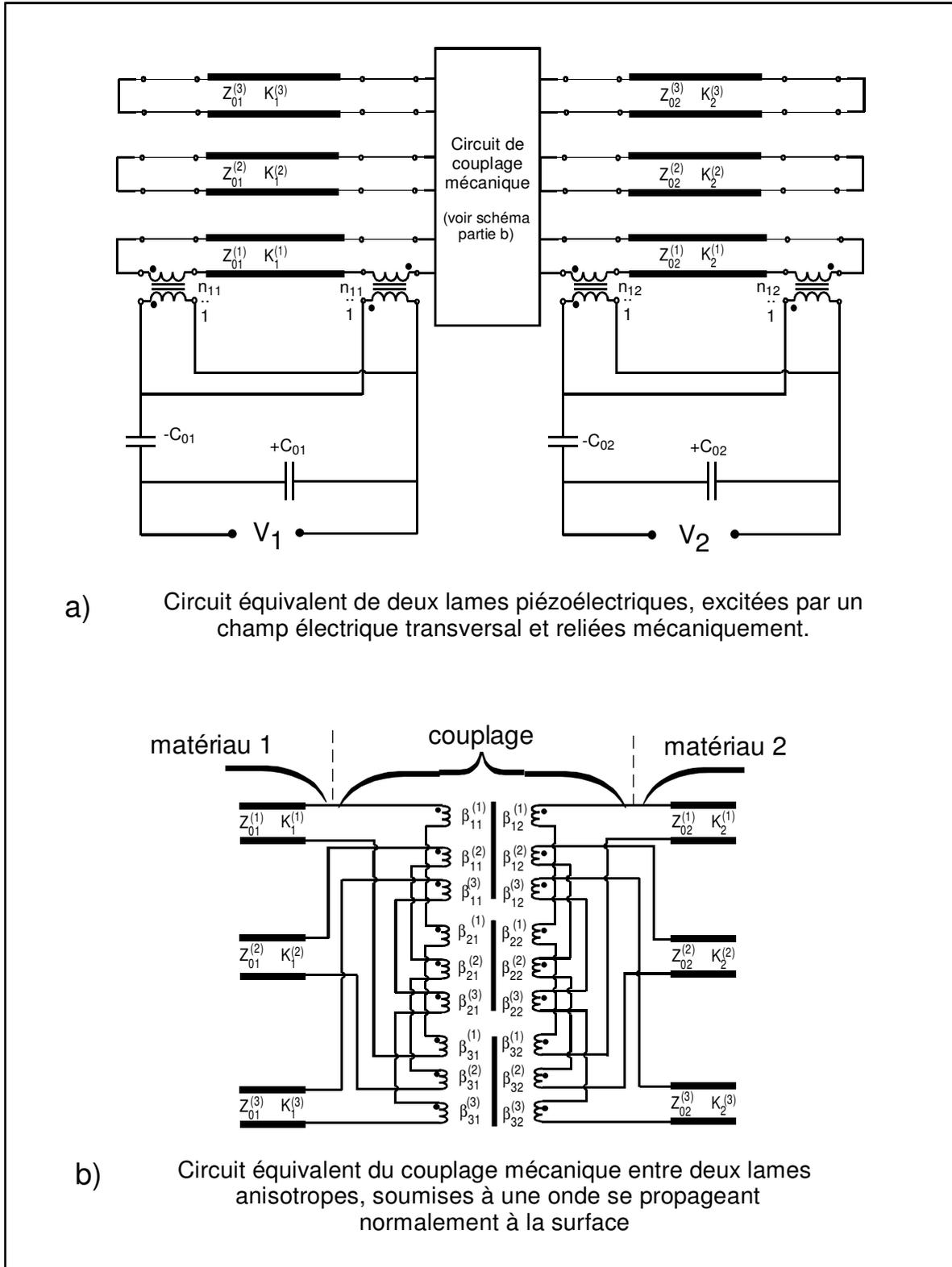


Figure I-23 : Schéma du circuit électrique équivalent pour un quartz de coupe AT ayant une métallisation partielle sur la surface.

L'étude complète du quartz à partir de ce type de modélisation nécessite l'usage d'un logiciel spécialisé de simulation électrique, de type SPICE<sup>38</sup>. Par ailleurs, le couplage entre des zones de forme circulaire n'a pas de solution simple, car le système de coordonnées des vecteurs propres de vibration varie dans chaque zone le long de la frontière. Nous avons rappelé cette approche de Ballato pour montrer que l'étude du piégeage d'énergie par couplage de circuits électriques est théoriquement réalisable, mais délicate à mettre en œuvre. En tout état de cause, le simple couplage entre les deux circuits *BVD* initiaux, celui de la partie métallisée et celui de la partie non métallisée, n'est pas une voie réaliste pour modéliser correctement le couplage permettant le piégeage d'énergie.

#### 7.4 Calcul de l'amplitude du déplacement et de l'admittance

L'étude du piégeage d'énergie, pour les quartz partiellement métallisés, a été reprise ultérieurement par Tiersten<sup>33</sup>, toujours dans le cas de métallisations rectangulaires. La démarche utilise moins d'approximations que celle de Shockley, car elle tient compte du mode de compression en  $x_2$  et donc de deux axes de déplacement,  $x_1$  et  $x_2$ . En partant d'équations couplant les deux déplacements, Tiersten aboutit, pour le seul déplacement en  $x_1$ , aux mêmes équations que Shockley (164), et donc à la même solution (165) puis (166). En poursuivant le calcul complet du système, et par l'utilisation des relations d'orthogonalité, il obtient l'amplitude  $U_{nv}^e$  du déplacement en  $x_1$  :

$$U_{nv}^e = (-1)^{\frac{n-1}{2}} \frac{8e_{26} \sin(\xi_{nv}^e l) V}{c_{66} (1 - \omega_{nv}^2 / \omega^2) \xi_{nv}^e l_{nv} n^2 \pi^2}$$

$$\text{avec : } l_{nv} \approx \left[ l + \frac{\sin(2\xi_{nv}^e l)}{2\xi_{nv}^e} \right] \left[ 1 - \frac{\sin(2\hat{k}_{nv}^e h)}{2\hat{k}_{nv}^e h} + 2M_d^e \sin^2(\hat{k}_{nv}^e h) \right] + \frac{\cos^2(\xi_{nv}^e l)}{\xi_{nv}^e}$$

$n$  et  $\nu$  sont les indices définis plus haut.

Les expressions des déplacements en  $x_1$ ,  $u^e$  pour la zone métallisée, et  $u^i$  pour celle non métallisée, s'écrivent alors :

$$u^e = \left[ U_{nv}^e \sin\left(\frac{n\pi}{2h} x_2\right) \cos(\xi_{nv}^e x_3) - \frac{e_{26}}{c_{66} 2h} x_2 \right] e^{j\omega t}, \quad u^i = U_{nv}^e \cos \xi_{nv}^e l \sin\left(\frac{n\pi}{2h} x_2\right) e^{-\xi_{nv}^i (x_3 - l)} e^{j\omega t}$$

Le déplacement en  $x_2$  n'intervient pas dans l'admittance, car il n'est pas directement dépendant du potentiel. Bien que la longueur de l'électrode soit théoriquement infinie en  $x_1$ , elle est notée  $l_a$ . En ne tenant pas compte de la masse déposée, on obtient, à partir de l'expression de  $u^e$ , la formule de l'admittance pour un quartz avec piégeage d'énergie :

$$Y = \frac{j\omega 2l l_a \varepsilon_{22}}{2h} \left[ 1 + \hat{K}_{26}^2 + \frac{16\hat{K}_{26}^2 \sin^2(\xi_{nv}^e l)}{(\omega_{nv}^2 / \omega^2 - 1) \xi_{nv}^e l_{nv} l n^2 \pi^2} \right] \quad (167)$$

Quand la largeur des électrodes tend vers l'infini, la limite de  $(\xi^e l)$  peut être évaluée à partir de l'équation (165). En effet, cette équation est de la forme :  $x \tan(x) = \xi^i l$ , avec  $x = \xi^e l$ . La première solution étant celle pour laquelle  $x < \pi/2$ , et sachant que  $(\xi^i l)$  tend vers l'infini, alors  $\tan(x)$  tend vers l'infini, d'où :

$$l \rightarrow \infty \Rightarrow (\xi^e l) \rightarrow \pi/2 \Rightarrow \sin(\xi_{nv}^e l) \rightarrow 1$$

La formulation de (167) est alors identique à celle du modèle classique à électrodes infinies et amplitude de vibration uniforme (157), avec une amplitude de la partie motionnelle (167) multipliée par  $8/\pi^2 \approx 0,81$ . Ce coefficient de réduction est celui de la capacité motionnelle du circuit équivalent *BVD*, et il est dû à la forme de l'amplitude qui n'est plus uniforme mais voisine d'une gaussienne. Benes<sup>39</sup> suggère que la capacité motionnelle est proportionnelle à la surface équivalente du quartz, notée par  $A_{eq}$  et définie par :

$$A_{eq} = \frac{\left| \int_{S_q} u(x) d^2x \right|^2}{\int_{S_{quartz\ total}} |u(x)|^2 d^2x}$$

## 8. Conclusion de la présentation générale du quartz oscillant

Dans cette première partie, nous avons effectué une présentation générale du quartz, et décrit quelques modèles théoriques qui font actuellement référence dans le domaine de la microbalance. Nous avons clos ce chapitre par les deux études des modes propres de vibration et du piégeage d'énergie qui sont essentiels pour la compréhension des développements décrits dans la prochaine partie. En effet, nous avons montré au paragraphe I.5.2.2(a) qu'il existait une imprécision sur la détermination de la capacité motionnelle, et nous montrerons qu'il existe d'autres points demeurant encore mal expliqués dans le cadre des modèles actuels. Notre objectif sera donc de contribuer à une meilleure compréhension de ces sujets.



## **CHAPITRE II : DÉVELOPPEMENTS THÉORIQUES ET MODÉLISATIONS**

### **1. Introduction**

Nous avons rappelé les études théoriques de la littérature permettant d'expliquer le comportement du quartz en coupe AT, utilisé comme simple résonateur ou comme élément d'une microbalance. Nous proposons ci-dessous d'autres approches permettant d'appréhender certains problèmes encore mal compris, tels que l'influence de la géométrie des électrodes ou de la conductivité de la couche liquide sur la réponse de la microbalance. Nous nous appuyerons essentiellement sur le modèle des modes propres de vibration, de Tiersten, dont nous montrerons qu'il peut être élargi de l'étude du quartz comme résonateur à celle du quartz comme élément de microbalance. Nous commençons donc par étudier ce modèle avec de nouvelles conditions aux limites, en conservant l'hypothèse d'un quartz de dimension infinie. Nous reprendrons ensuite une adaptation à l'étude en dimension finie, proposée par Détaint, dont nous comparerons les résultats à ceux du programme en éléments finis que nous avons développé. Après ces développements, nous montrerons que l'influence de la conductivité de la solution peut être étudiée par deux approches, théorique et numérique, dont les conclusions sont convergentes.

### **2. Adaptation du modèle de Tiersten à l'étude de la microbalance**

Dans cette partie, nous montrons les adaptations que nous avons apportées au modèle de Tiersten pour l'appliquer à l'étude de la microbalance.

Nous reprenons d'abord les résultats obtenus dans le paragraphe I.6, en les développant avec un ordre de précision supplémentaire en  $M_d$  : la fréquence est ainsi développée à l'ordre deux et l'admittance à l'ordre un. Nous formulons ensuite de nouvelles hypothèses de travail plus représentatives du comportement d'une microbalance : dépôt non rigide en surface du quartz puis électrodes de masses différentes. Nous déduisons ensuite les prévisions du modèle en terme d'éléments du circuit équivalent *BVD*, la capacité motionnelle étant plus particulièrement étudiée. Enfin, nous indiquons le circuit équivalent *BVD* obtenu à partir des mesures expérimentales.

**2.1 Formulation de la fréquence de résonance au deuxième ordre de précision en  $M_d$**

Dans le paragraphe I.6.3, le calcul de la fréquence propre de vibration du quartz fait intervenir les trois relations (129)(134)(138), que nous rappelons :

$$\hat{k}_n^2 \bar{c}_{66} = \rho_q \omega^2, \quad \hat{k}_n h = \frac{n\pi}{2} - \Delta_n, \quad \Delta_n \approx \frac{c}{b} \left( 1 + \frac{ac}{b^2} \right)$$

Les trois coefficients  $a, b$  et  $c$  s'obtiennent de l'équation (136) :

$$a = 1 + M_d - M_d n^2 \pi^2 / 8 - K_{26}^2 / 2$$

$$b = \frac{n\pi}{2} (1 + 2M_d)$$

$$c = K_{26}^2 + M_d n^2 \pi^2 / 4$$

L'expression de  $\Delta_n$ , au deuxième ordre de précision en  $M_d$  et  $K_{26}^2$ , s'écrit :

$$\Delta_n \approx \frac{c}{b} \left( 1 + \frac{ac}{b^2} \right) = \left( \frac{2}{n\pi} \right) \frac{K_{26}^2 + M_d n^2 \pi^2 / 4}{1 + 2M_d} \left[ 1 + \left( K_{26}^2 + M_d n^2 \pi^2 / 4 \right) / (n\pi/2)^2 \right]$$

$$\Delta_n \approx \frac{n\pi}{2} \left( \frac{4K_{26}^2}{n^2 \pi^2} + M_d \right) \frac{1 + M_d + \frac{4K_{26}^2}{n^2 \pi^2}}{1 + 2M_d} \approx \frac{n\pi}{2} \left( \frac{4K_{26}^2}{n^2 \pi^2} + M_d \right) \left( 1 - M_d + \frac{4K_{26}^2}{n^2 \pi^2} \right)$$

D'où :

$$\Delta_n \approx \frac{n\pi}{2} \left[ \frac{4K_{26}^2}{n^2 \pi^2} + M_d (1 - M_d) \right]$$

Au deuxième ordre près en  $M_d$ , les fréquences propres de vibration sont donc définies par :

$$\omega_n \approx \frac{n\pi}{2h} \left( \frac{\bar{c}_{66}}{\rho_q} \right)^{1/2} \left[ 1 - \frac{4K_{26}^2}{n^2 \pi^2} - M_d (1 - M_d) \right] \quad (168)$$

Le coefficient de sensibilité de la microbalance,  $C_f$ , est défini comme le rapport entre la variation de fréquence du quartz,  $\Delta f_n$ , et la masse surfacique déposée  $m_f$  :

$$C_f = \Delta f_n / m_f \quad (169)$$

$M_d$  est défini à partir de  $m_f$  et de la masse surfacique du quartz,  $m_q$ , par :  $M_d = m_f / m_q$ . Le coefficient de sensibilité pour  $M_d = 0$ , noté  $C_{f0}$ , s'obtient alors directement de (168) :

$$C_{f0} = -n \left( \rho_q \bar{c}_{66} \right)^{1/2} / 2 \left( m_q \right)^2 \quad (170)$$

Pour  $M_d \neq 0$ , le coefficient  $C_f$  s'exprime en fonction de  $C_{f0}$  par :  $C_f = C_{f0} (1 - M_d)$ .

Ce coefficient est global au sens où il tient compte de tout le dépôt cumulé. Pendant l'épaississement de la couche, le coefficient de sensibilité différentiel,  $C_f^d$ , est défini par la dérivée de la fréquence par rapport à la masse déposée. De (168) et (170), ce coefficient vaut :

$$C_f^d = \frac{\partial f_n}{\partial m_f} = C_{f0} (1 - 2M_d) \quad (171)$$

Ce résultat retrouve celui du modèle de Behrndt et Love, proposé pour les dépôts épais (paragraphe I.5.1.2).

## 2.2 Prise en compte de la masse dans le calcul de l'admittance

Le développement au premier ordre du calcul de l'amplitude du déplacement avec potentiel d'excitation est effectué en Annexe 2.2. A partir de la relation (146), elle s'écrit :

$$A_n = -\frac{e_{26}V}{2hc_{66}} h \frac{(-1)^{\frac{n-1}{2}}}{K_{4n}} \left[ \frac{8(1-K_{26}^2)}{n^2\pi^2(1-\omega^2/\omega_n^2)} - \frac{8(1-K_{26}^2 + K_1 M_d \pi^2/4^2)}{n^2\pi^2} \right]$$

et :

$$K_{4n} \approx 1 - \frac{4K_{26}^2}{n^2\pi^2} + M_d, \quad K_1 \approx 1 + K_{26}^2 + M_d \frac{\pi^2}{4}$$

L'admittance est calculée à partir de la relation (155) et a pour expression :

$$Y \approx \frac{j\omega S_q \epsilon_{22}}{2h} \left[ 1 + \frac{8K_{26}^2}{n^2\pi^2(1-12K_{26}^2/n^2\pi^2 - M_d)} \frac{1}{(1-\omega^2/\bar{\omega}_n^2)} \right] \quad (172)$$

Cette relation n'est valable que pour un dépôt rigide et nous allons étudier dans la partie suivante le cas des dépôts non rigides.

## 2.3 Hypothèses particulières pour la microbalance en milieu liquide

Nous analysons, dans un premier temps, le cas où la couche à la surface du quartz n'est pas un dépôt rigide. Nous étudierons ensuite la géométrie avec deux électrodes, ou deux dépôts, ayant une masse différente.

### 2.3.1 Dépôts non rigides : masse dépendante de la fréquence

Depuis l'étude de Kanazawa sur la microbalance en milieu liquide, il est connu que la réponse en fréquence est analogue à celle qui serait observée si une certaine masse de liquide était rigidement accrochée à la surface du quartz. Apparemment, cette masse entraînée pourrait être utilisée dans le modèle de Tiersten de la même façon qu'un dépôt rigide. Ce n'est pas le cas, car la masse du liquide dépend de la fréquence alors que celle d'un dépôt rigide en est indépendante, et nous allons montrer que cette particularité modifie le calcul de l'amplitude des modes forcés. Pour parvenir à ce résultat, nous avons besoin de donner une nouvelle définition du paramètre  $M_d$ .

#### 2.3.1.1 Définition d'une masse complexe à partir de l'impédance ramenée.

La condition aux limites (116), n'est valable que pour un dépôt rigide. Elle peut être étendue à tous les autres types de dépôt, en tenant compte de la relation générale qui existe, à une interface, entre l'impédance acoustique ramenée  $Zr_s$ , la vitesse  $v_i$  et la contrainte  $P_i$  :

$$P_i = Zr_s v_i$$

La vitesse  $v_1$  et le déplacement  $u$  sont reliés par :  $v_1 = j\omega u$ , et, en  $x_2 = +h$ , la continuité des contraintes s'écrit :  $P_1 = -T_{12}$ . En  $x_2 = -h$ , il existe la relation opposée. D'où :

$$\text{En } x_2 = \pm h : T_{12} = \mp Zr_s j\omega u \quad (173)$$

La condition aux limites mécaniques devient :

$$\text{En } x_2 = \pm h : c_{66}u_{,2} + e_{26}\varphi_{,2} = \mp j\omega Zr_s u \quad (174)$$

L'analogie entre (115) et (173) montre que si le dépôt n'est pas rigide, le terme  $2\rho'h'$  est remplacé par le terme  $Zr_s/j\omega$ , où  $Zr_s$  est l'impédance acoustique du dépôt, ramenée à l'interface avec le quartz.

Comme pour l'équation aux limites (116), la définition du coefficient  $M_d$  (117) peut être étendue au cas des dépôts non rigides, identiques sur les deux faces, par la relation :

$$M_d = Zr_s / (j\omega\rho_q h) \quad (175)$$

Toutes les équations contenant  $M_d$  seront donc étendues au cas des dépôts non rigides en remplaçant  $M_d$  par sa définition élargie (175).

### 2.3.1.2 Calcul de l'amplitude des modes forcés et de l'admittance

La solution pour les modes propres de vibration reste celle (142) obtenue au paragraphe I.6.3, car la formulation explicite de  $M_d$  n'intervient pas dans le raisonnement :

$$\hat{u}_n = A_n \sin(\hat{k}_n x_2), \quad \hat{\varphi}_n = \frac{e_{26}}{\epsilon_{22}} A_n \left[ \sin(\hat{k}_n x_2) - \frac{x_2}{h} \sin(\hat{k}_n h) \right] \quad (176)$$

Nous introduisons la fonction  $f_T(\omega)$  pour écrire les conditions aux limites sous la forme :

$$\text{En } x_2 = \pm h : T_{12} = \pm f_T(\omega) u$$

Des relations (173) (175), il apparaît immédiatement :

$$f_T(\omega) = -jZr_s \omega, \quad f_T(\omega) = M_d(\omega) \rho_q h \omega^2 \quad (177)$$

La relation générale donnant l'amplitude (144) reste valable dans le cas des dépôts non rigides. Par contre, la relation (145) ne peut plus être utilisée pour définir le terme  $I_n$ .

L'expression correcte est donnée par la relation (A.57), en Annexe 2.1, qui s'écrit :

$$I_n = \int_{-h}^{+h} \hat{u}_n^2 dx_2 + \mathcal{L}^n$$

avec :  $\mathcal{L}^n = \left( \frac{\partial f_T}{\partial \omega} \right)_{\omega_n} (\hat{u}_n(h))^2 / (\omega_n \rho_q)$

Le terme  $\mathcal{L}^n$  s'obtient de la relation (177) :

$$\mathcal{L}^n = \frac{1}{j\rho_q} \left[ \frac{Zr_s}{\omega_n} + \left( \frac{\partial Zr_s}{\partial \omega} \right)_{\omega_n} \right] (\hat{u}_n(h))^2$$

Nous introduisons une nouvelle variable  $M_R$  par la relation :  $M_R = \frac{1}{j\rho_q h} \left[ \frac{Zr_s}{\omega_n} + \left( \frac{\partial Zr_s}{\partial \omega} \right)_{\omega_n} \right]$

En tenant compte de (175), nous écrivons  $M_R$  sous la forme suivante :

$$M_R = M_d + M_e, \text{ avec : } M_e = \frac{1}{j\rho_q h} \left( \frac{\partial Z_{r_s}}{\partial \omega} \right)_{\omega_n} = \left( \frac{\partial (\omega M_d)}{\partial \omega} \right)_{\omega_n} \quad (178)$$

De (176)(177) et de la relation donnant l'intégrale en volume (A.36),  $I_n$  s'écrit donc :

$$I_n = h - \frac{\sin(2\hat{k}_n h)}{2\hat{k}_n} + M_R h \sin^2(\hat{k}_n h)$$

L'amplitude s'exprime alors sous une forme proche de la relation (146). La seule différence est le remplacement, au dénominateur, du terme  $2M_d$  par le terme  $M_R$  :

$$A_n = Kh \frac{2\omega^2}{(\omega^2 - \omega_n^2) \hat{k}_n^2 h^2} \frac{\hat{k}_n h \cos(\hat{k}_n h) - \sin(\hat{k}_n h)}{\left[ 1 - \frac{\sin(2\hat{k}_n h)}{2\hat{k}_n h} + M_R \sin^2(\hat{k}_n h) \right]} \quad (179)$$

Nous avons effectué le calcul détaillé donnant l'admittance, en Annexe 2.3.1. La relation obtenue (A.86) pour un quartz au contact d'un dépôt non rigide s'exprime alors par :

$$Y \approx \frac{j\omega S_q \epsilon_{22}}{2h} \left[ 1 + \frac{8K_{26}^2}{n^2 \pi^2 \left[ 1 - 12 K_{26}^2 / n^2 \pi^2 - 2M_d + M_e \right]} \frac{1}{(1 - \omega^2 / \omega_n^2)} \right] \quad (180)$$

### 2.3.2 Dépôts non symétriques sur les deux faces du quartz

Dans le cas où les dépôts sur les deux faces ne sont pas identiques, seules les conditions aux limites mécaniques sont modifiées. En notant  $2h'$  et  $\rho'$ , respectivement, l'épaisseur et la masse volumique du dépôt supérieur,  $2h''$  et  $\rho''$  celles du dépôt inférieur, il faut remplacer l'équation (116) par :

$$\text{en } x_2 = +h : \quad c_{66}u_{,2} + e_{26}\varphi_{,2} - 2\rho'h'\omega^2 u = 0$$

$$\text{en } x_2 = -h : \quad c_{66}u_{,2} + e_{26}\varphi_{,2} + 2\rho''h''\omega^2 u = 0$$

On définit alors les paramètres intermédiaires :

$$m_m = \rho'h' + \rho''h'', \quad a = \frac{(\rho'h' - \rho''h'')}{(\rho'h' + \rho''h'')}, \quad m_g = \frac{4\rho'h'\rho''h''}{\rho'h' + \rho''h''} \Rightarrow m_g = (1 - a^2)m_m$$

$m_m$  est la demi-masse totale déposée,  $a$  est un coefficient de dissymétrie de masse entre les deux électrodes, et  $m_g$  est la moyenne géométrique des demi-masses. Il est à noter que, pour  $a = 1$ , tout le dépôt est sur la même face, et pour  $a = 0$ , les dépôts sont identiques sur les deux faces.

Les relations générales, applicables en particulier aux dépôts non rigides, s'écrivent :

$$m_m = \frac{1}{2j\omega} (Z_{r_{s1}} + Z_{r_{s2}}), \quad a = \frac{(Z_{r_{s1}} - Z_{r_{s2}})}{(Z_{r_{s1}} + Z_{r_{s2}})} \text{ et toujours } m_g = (1 - a^2)m_m.$$

où  $Zr_{s1}$  et  $Zr_{s2}$  sont les impédances acoustiques ramenées des deux dépôts aux interfaces avec le quartz.

Par ailleurs, la masse relative totale,  $M_d$ , garde sa définition, mais s'écrit :  $M_d = \frac{m_m}{\rho h}$ .

Le système homogène s'obtient en effectuant le changement de variables suivant :

$$\begin{aligned} \varphi &= \hat{\varphi} + Vx_2 / (2h), \\ u &= \hat{u} + K(x_2 - ah), \text{ avec } K = -e_{26}V / \left[ 2h(c_{66} - m_g \omega^2 h) \right] \end{aligned} \quad (181)$$

Par un raisonnement identique à celui du modèle original de Tiersten, ce changement de variable permet de déterminer les fréquences propres de vibration. Le développement détaillé du calcul est effectué en Annexe 2.3.2.1.

Afin d'alléger l'écriture, cinq constantes intermédiaires sont d'abord définies :

$$\begin{aligned} K_\eta &= K_{26}^2 + M_d \hat{k}^2 h^2, & K_\eta^1 &= K_{26}^2 + M_d \hat{k}^2 h^2 (1 - a^2) \\ \lambda_0 &= \frac{M_d^2 \hat{k}^2 h^2 a^2}{(1 + M_d K_\eta^1)^2}, & \lambda_1 &= \frac{\sqrt{1 + 4\lambda_0} - 1}{2}, & \lambda_{\eta,a} &= \lambda_1 (1 + M_d K_\eta^1) \end{aligned}$$

Le résultat comporte alors deux solutions possibles, définies par :

$$\frac{\tan(\hat{k}h)}{\hat{k}h} = \frac{1 + \lambda_{\eta,a}}{K_\eta}, \quad \frac{\tan(\hat{k}h)}{\hat{k}h} = -\frac{M_d K_\eta^1 + \lambda_{\eta,a}}{K_\eta}$$

- Pour les dépôts symétriques,  $a = 0$ ,  $\lambda_{\eta,a} = 0$ , et la deuxième solution est mathématiquement interdite. Il ne reste que la première solution, qui coïncide avec le résultat classique (133) :

$$\tan(\hat{k}h) = \hat{k}h / (K_{26}^2 + M_d \hat{k}^2 h^2)$$

- Pour les dépôts non symétriques, les deux solutions sont autorisées, et le terme additionnel  $\lambda_{\eta,a}$  est différent de 0.

- La deuxième solution fait apparaître les harmoniques pairs comme modes de résonance. Ce phénomène original a déjà été mis en évidence par Benes, lors d'expériences de dépôt épais sur une seule face<sup>39</sup>. Cette solution s'écrit :

$$\frac{\tan(\hat{k}h)}{\hat{k}h} = -M_d - \frac{\lambda_{\eta,a} - M_d \hat{k}^2 h^2 a^2}{(K_{26}^2 + M_d \hat{k}^2 h^2)}, \quad a \neq 0$$

pour les dépôts tels que :  $M_d K_{26}^2 \ll 1$ ,  $\tan(\hat{k}h)$  est équivalent à  $(-M_d \hat{k}h)$  et l'écriture de la solution se simplifie sous la forme :

$$\omega_n \approx \frac{n\pi}{h} \left( \frac{\bar{c}_{66}}{\rho} \right)^{1/2} (1 - M_d), \quad n \text{ pair.}$$

- La première solution est en pratique la seule accessible par une microbalance classique, et c'est donc celle qui nous intéresse. Dans le cas des couches minces, elle s'écrit :

$$\omega_n \approx \frac{n\pi}{2h} \left( \frac{\bar{c}_{66}}{\rho} \right)^{1/2} \left[ 1 - \frac{4K_{26}^2}{n^2\pi^2} - M_d \left( 1 - M_d - a^2 \mathcal{E}(M_d^2) \right) \right] \quad (182)$$

Le cas d'une dissymétrie maximale s'obtient pour  $a = 1$  et l'effet additionnel sur la fréquence de résonance est alors, au plus, du troisième ordre en  $M_d$ . Nous pouvons donc conclure que la dissymétrie des dépôts sur les deux faces du quartz ne modifie pas la formule donnant la fréquence de résonance.

Le calcul de l'admittance est effectué en Annexe 2.3.2.3, et il est montré, qu'au premier ordre, la formule de l'admittance (172) n'est pas modifiée par la dissymétrie du dépôt.

#### 2.4 Circuit électrique équivalent de la microbalance

Dans le cas du dépôt rigide, pour lequel  $M_d$  est réel, les relations donnant l'admittance pour le modèle des modes propres de vibration adapté (180) et pour le modèle *BVD* (30) ont rigoureusement la même formulation et peuvent s'identifier terme à terme. Les capacités sont alors définies par :

$$C_0 = \frac{S_q \varepsilon_{22}}{2h} \quad (183)$$

$$C_m = \frac{S_q \varepsilon_{22}}{2h} \frac{8K_{26}^2}{\pi^2} \frac{1}{(1 - 2M_d + M_e - 12K_{26}^2/\pi^2)} \quad (184)$$

Si  $M_d = 0$  et  $K_{26}^2 \ll 1$ , alors  $\frac{C_m}{C_0} \approx \frac{8K_{26}^2}{\pi^2}$ , ce qui rejoint l'estimation classique.

$$L_m \text{ se déduit ensuite formellement : } L_m = \frac{1}{\omega_n^2 C_m} \quad (185)$$

Dans le cas où le dépôt n'est pas rigide  $M_d$  est complexe et, telle qu'exprimée dans la relation (184),  $C_m$  apparaît également complexe. Nous préférons conserver une définition réelle pour  $C_m$  en prenant le module de l'expression (184).

Les parties réelles de  $M_d$  et  $M_e$  sont notées respectivement  $M_{dr}$  et  $M_{er}$ . Sachant que  $|M_d| \ll 1$ , la capacité motionnelle  $C_m$  peut s'écrire :

$$C_m \approx \frac{S_q \varepsilon_{22}}{2h} \frac{8K_{26}^2}{\pi^2} \frac{1}{(1 - 2M_{dr} + M_{er} - 12K_{26}^2/\pi^2)}$$

L'influence de la charge des électrodes, ou du dépôt, sur les différents éléments du circuit équivalent peut être évaluée simplement. A partir de (185), l'influence de la masse déposée

sur l'inductance motionnelle vaut :  $\frac{\Delta L_m}{L_m} = -2 \frac{\Delta \omega_m}{\omega_m} - \frac{\Delta C_m}{C_m}$ . Pour  $|M_d| \ll 1$ , les relations (141) (183) et (184) donnent donc :

$$\frac{\Delta \bar{\omega}_n}{\bar{\omega}_n} = -M_d, \quad \frac{\Delta \omega_n}{\omega_n} = -M_{dr}, \quad \frac{\Delta C_m}{C_m} = 2M_{dr} - M_{er}, \quad \frac{\Delta L_m}{L_m} = M_{er} \quad (186)$$

Il est possible qu'il existe une influence de la masse déposée sur la capacité statique  $C_0$ . Nous n'avons pas pu la déterminer précisément, mais il est probable qu'elle est au plus du second ordre.

Pour prendre en compte l'augmentation de  $C_m$  dans le circuit équivalent, il faut rajouter, dans la branche motionnelle, la capacité  $C_m(2M_{dr} - M_{er})$  en parallèle de  $C_m$ . La prise en compte de l'augmentation de l'inductance se fait, comme dans le modèle de Martin (§ I.5.2.2), par l'ajout en série d'une inductance valant  $L_m M_{er}$ .

Nous pouvons retenir le cas particulier intéressant où  $M_d(\omega)$  dépend de  $\omega$  suivant une fonction puissance et s'écrit sous la forme :

$$M_d(\omega) = c \omega^\tau, \text{ où } c \text{ est indépendant de la fréquence.} \quad (187)$$

De la relation (178), nous déduisons :  $M_e = \left( \frac{\partial(\omega M_d)}{\partial \omega} \right)_{\omega_n} = (\tau + 1) M_d$

$$\Rightarrow \frac{\Delta C_m}{C_m} = (1 - \tau) M_{dr}, \quad \frac{\Delta L_m}{L_m} = (1 + \tau) M_{dr} \quad (188)$$

(a) *Applications : dépôt rigide et quartz au contact d'un liquide*

Pour un dépôt rigide,  $M_{dr}$  est indépendant de  $\omega$  et nous avons donc :  $\tau = 0$ , dans la relation (187). Des relations (188), nous déduisons :

$$\frac{\Delta C_m}{C_m} = \frac{\Delta L_m}{L_m} = M_{dr}$$

Cette variation relative est égale à l'opposé de la variation relative de la fréquence de résonance. Pour une masse relative déposée de 1%, la capacité et l'inductance augmentent de 1%, quand la fréquence baisse de 1% également.

Pour un quartz ayant les deux faces au contact de l'eau, à partir de la relation (84) (§ I.5.1.4), la masse relative des couches d'eau entraînées vaut :

$$M_{dr}(\omega) = \frac{1}{\rho h} \sqrt{\frac{\eta_e \rho_e}{2\omega}}$$

Cette expression est compatible avec la formulation de la relation (187). Nous avons alors  $\tau = -1/2$ , et les relations (188) s'appliquent sous la forme :

$$\frac{\Delta C_m}{C_m} = \frac{3}{2} M_{dr}, \quad \frac{\Delta L_m}{L_m} = \frac{1}{2} M_{dr}$$

Nous constatons que la capacité motionnelle varie toujours en fonction de la masse déposée sur le quartz. Dans la partie suivante, nous élargissons l'étude de la variation de capacité motionnelle.

### 2.5 Etude de la capacité motionnelle du quartz

La fréquence série est le paramètre essentiel de la microbalance, et sa variation en fonction des différentes conditions expérimentales reste le sujet d'étude principal des multiples travaux réalisés dans ce domaine. La résistance motionnelle est également souvent étudiée, mais la capacité et l'inductance motionnelle n'ont, à notre connaissance, jamais été analysées. Les premiers travaux de modélisation de la microbalance ont conclu à l'invariance de la capacité motionnelle<sup>30</sup>, et cette conclusion n'a pas été remise en cause<sup>32,40</sup>. L'invariance de  $C_m$  et la connaissance de la fréquence de résonance déterminent alors la valeur de l'inductance motionnelle,  $L_m$ , puisqu'il existe la relation :

$$L_m C_m \omega_s^2 = 1 \tag{189}$$

Cependant, comme déjà signalé par Hervé Ehahoun<sup>11</sup>, les expériences montrent clairement que la capacité motionnelle varie avec la charge déposée sur l'électrode. Nous allons donc montrer pourquoi nous estimons que la capacité motionnelle varie en cours d'expérience, et quels sont les éléments ayant une influence sur cette variation.

#### 2.5.1 Capacité motionnelle calculée à partir du Modèle de Martin

Martin (§ I.5.2.2) obtient l'impédance motionnelle du quartz avec dépôt sous la forme (96):

$$Z_m = \frac{j}{\omega C_q} \left[ 1 - \frac{1 + \Lambda \cot \psi}{\frac{K_{26}^2}{\psi} \left( 2 \tan \left( \frac{\psi}{2} \right) + \Lambda \right)} \right] \tag{190}$$

où  $\Lambda$  est le paramètre représentatif du dépôt, relié à l'impédance ramenée de ce dépôt,  $Zr_s$ , par l'équation :

$$\Lambda = \frac{Zr_s}{j \sqrt{\bar{c}_{66} \rho_q}} \tag{191}$$

Plutôt que d'utiliser une analogie formelle pour obtenir les différents paramètres du circuit équivalent, nous avons repris l'approche de Benes<sup>39</sup> qui définit la capacité motionnelle comme proportionnelle au résidu de la fonction admittance au voisinage de la résonance série. La relation proposée est la suivante :

$$C_m = \frac{2j}{\omega_s^2} \text{Re } s(Y) \Rightarrow \text{Re } s(Y) = 2jL_m \quad (192)$$

Les pôles de l'admittance étant du premier ordre, les résidus s'obtiennent par dérivée de la fonction inverse, c'est-à-dire de l'impédance. Par ailleurs, au voisinage du pôle, l'admittance a le comportement de l'admittance motionnelle et le résidu de l'admittance et celui de l'admittance motionnelle sont donc identiques. De (192), Benes déduit alors la relation :

$$\left( \frac{\partial Z_m}{\partial \omega} \right)_{\omega=\omega_s} = 2jL_m \quad (193)$$

Les deux expressions (192) et (193) sont équivalentes à celle formulée par le comité ANSI-IEEE, dans sa recommandation sur le calcul de la capacité motionnelle (Std 176-1978)<sup>1</sup>. La relation (193) s'obtient aussi directement à partir de l'impédance motionnelle du modèle *BVD* :

$$Z_m = R_m + j \left( L_m \omega - \frac{1}{C_m \omega} \right) \Rightarrow \left( \frac{\partial Z_m}{\partial \omega} \right)_{\omega=\omega_s} = 2jL_m$$

La relation (193) n'est exacte que si la partie réelle est nulle, ce qui n'est généralement pas le cas, car  $R_m$  dépend de la fréquence. Il faut alors prendre la partie imaginaire de  $\left( \frac{\partial Z_m}{\partial \omega} \right)$  pour obtenir  $L_m$ .

La fréquence parallèle du quartz sans dépôt, telle que la longueur d'onde est le double de l'épaisseur du quartz est notée  $f_0$ . Par définition, nous avons :

$$f_0 = \frac{1}{2h} \sqrt{\frac{\bar{c}_{66}}{\rho_q}} \quad (194)$$

Sachant que :  $\psi = 2\hat{k}_q h = 2h\omega\sqrt{\rho_q/\bar{c}_{66}}$ , il vient :  $\left( \frac{\omega}{\psi} \right) = f_0$ . (195)

Sans approximation, et comme démontré en Annexe 2.7, la dérivée de  $Z_m$  s'écrit (A.200) :

$$\frac{\partial Z_m}{\partial \omega} = \frac{j}{C_0} \frac{1}{4K_{26}^2} \left( \frac{\psi}{\omega} \right)^2 \left[ \frac{\frac{\Lambda}{\tan(\psi/2)} + \frac{\Lambda^2}{4\sin^2(\psi/2)} + \left( \frac{\partial \Lambda}{\partial \omega} \right) \frac{\omega}{\psi} \sin^2(\psi/2) + 1}{\left( \sin(\psi/2) + \cos(\psi/2) \frac{\Lambda}{2} \right)^2} - \frac{4K_{26}^2}{\psi^2} \right] \quad (196)$$

L'inductance motionnelle,  $L_m$ , s'obtient par application de la relation (193). L'inductance pour le quartz sans dépôt, notée  $L_1$ , s'obtient d'abord en posant  $\Lambda = 0$  dans (196) :

$$L_1 \approx \frac{1}{8C_0 K_{26}^2 f_0^2} \left( 1 - \frac{4K_{26}^2}{(n\pi)^2} \right) \quad (197)$$

Pour un quartz avec dépôt, et en notant :  $\Lambda_r = \text{Re}(\Lambda)$ , l'inductance motionnelle s'écrit :

$$L_m \approx \frac{1}{8C_0 K_{26}^2 f_0^2} \left( 1 + f_0 \left( \frac{\partial \Lambda_r}{\partial \omega} \right) - \frac{4K_{26}^2}{(n\pi)^2} \right) \quad (198)$$

L'inductance  $L_m$  (198) s'exprime donc en fonction de  $L_1$  (197) :

$$L_m \approx L_1 \left( 1 + f_0 \left( \frac{\partial \Lambda_r}{\partial \omega} \right) \right) = L_1 + f_0 \left( \frac{\partial \Lambda_r}{\partial \omega} \right) L_1$$

L'inductance additionnelle liée au dépôt,  $L_2$ , apparaît donc sous la forme :

$$L_2 = L_1 f_0 \left( \frac{\partial \Lambda_r}{\partial \omega} \right)$$

Pour le quartz avec ou sans dépôt, nous rappelons la relation (98) donnant la valeur de  $\psi$  à la fréquence de résonance :

$$\psi_{sc} = n\pi \left( 1 - 4K_{26}^2 / (n\pi)^2 - \Lambda_r / n\pi \right) \quad (199)$$

Pour le quartz sans dépôt, à partir de cette relation et de (189) (197), la capacité  $C_1$  s'écrit :

$$C_1 \approx C_0 \frac{8K_{26}^2}{(n\pi)^2} \left( 1 + \frac{12K_{26}^2}{(n\pi)^2} \right)$$

Pour le quartz avec dépôt, à partir de (198)(199), la capacité totale  $C_m$  s'écrit :

$$C_m \approx C_0 \frac{8K_{26}^2}{(n\pi)^2} \left[ 1 + \frac{12K_{26}^2}{(n\pi)^2} + 2 \frac{\Lambda_r}{n\pi} - f_0 \left( \frac{\partial \Lambda_r}{\partial \omega} \right) \right] \approx C_1 + C_1 \left[ 2 \frac{\Lambda_r}{n\pi} - f_0 \left( \frac{\partial \Lambda_r}{\partial \omega} \right) \right]$$

Finalement, le dépôt est donc à l'origine d'une inductance  $L_2$  et d'une capacité  $C_2$  additionnelles, dont les valeurs sont données par :

$$L_2 = L_1 f_0 \left( \frac{\partial \Lambda_r}{\partial \omega} \right), \quad C_2 = C_1 \left[ 2 \frac{\Lambda_r}{n\pi} - f_0 \left( \frac{\partial \Lambda_r}{\partial \omega} \right) \right] \quad (200)$$

Ces relations sont identiques à celles obtenues par le modèle des modes propres de vibration (186). En effet, des relations (191) (194) ainsi que (195), il apparaît que le paramètre  $M_d$  et le paramètre  $\Lambda$  sont reliés par :

$$\omega M_d = f_0 \Lambda, \text{ ou } M_d = \frac{\Lambda}{\psi_s} \approx \frac{\Lambda}{n\pi}$$

Nous retrouvons donc les relations du modèle des modes propres de vibration (186) :

$$L_2 = L_1 M_{er}, \quad C_2 = C_1 (2M_{dr} - M_{er})$$

Les deux modèles donnent donc la même formulation pour la dépendance de  $L_m$  et  $C_m$  en fonction de la masse déposée.

### 2.5.2 Influence de la taille limitée des électrodes sur la capacité motionnelle

L'admittance d'un quartz avec des électrodes rectangulaires de largeur limitée a été calculée par le modèle du piégeage d'énergie. L'expression obtenue est :

$$Y = \frac{j\omega 2l L_d \varepsilon_{22}}{2h} \left[ 1 + \bar{K}_{26}^2 + \frac{16\bar{K}_{26}^2 \sin^2(\xi_{nv}^e l)}{(\omega_{nv}^2 / \omega^2 - 1) \xi_{nv}^{e2} l_{nv} l n^2 \pi^2} \right]$$

avec :

$$l_{nv} \approx \left[ l + \frac{\sin(2\xi_{nv}^e l)}{2\xi_{nv}^e} \right] \left[ 1 - \frac{\sin(2\hat{k}_{nv}^e h)}{2\hat{k}_{nv}^e h} + 2M_d^e \sin^2(\hat{k}_{nv}^e h) \right] + \frac{\cos^2(\xi_{nv}^e l)}{\xi_{nv}^i} \quad (201)$$

La capacité motionnelle est alors donnée, à l'ordre zéro, par :

$$C_m \approx C_0 \frac{8K_{26}^2}{n^2 \pi^2} \left[ \frac{2 \sin^2(\xi_{nv}^e l)}{\xi_{nv}^{e2} l_{nv} l} \right] \quad (202)$$

La masse déposée influe alors sur la capacité motionnelle par l'intermédiaire de deux paramètres :  $M_d^e$  qui intervient de façon classique dans l'équation (201), et  $\xi_{nv}^e$ , dont la valeur dépend de l'écart entre les deux fréquences, centrales et extérieures, et par conséquent de la masse sur l'électrode centrale. Pour estimer cette influence de  $\xi_{nv}^e$  sur la capacité motionnelle,

nous avons effectué une simulation sous Mathcad de la relation (202), en ne retenant que les termes en  $\xi_{nv}^e$  dans (201), d'où :  $l_{nv} \approx l + \frac{\sin(2\xi_{nv}^e l)}{2\xi_{nv}^e} + \frac{\cos^2(\xi_{nv}^e l)}{\xi_{nv}^i}$ . Nous avons ensuite fait

varier  $M_d^e$ , et avons déterminé, pour trois valeurs différentes de la largeur d'électrode, les variations relatives résultantes de la capacité motionnelle donnée par (202).

Les résultats simulés ont alors indiqué que la capacité motionnelle augmente avec la masse déposée, comme pour le modèle du quartz infini (200). La prise en compte de la taille finie des électrodes ne modifie donc pas le sens de variation et ce point est fâcheux, car il est constaté expérimentalement que la capacité motionnelle diminue avec la masse. L'origine de la variation de la capacité motionnelle reste à établir, mais nous pensons que le modèle que nous avons décrit reste correct et qu'il doit être encore approfondi.

## 2.6 Adaptation du circuit théorique BVD aux résultats expérimentaux

### 2.6.1 Circuit équivalent expérimental

La mesure de l'admittance du quartz seul n'est jamais réalisable car il s'ajoute nécessairement la réponse des éléments extérieurs liés au quartz : support et fils de connexion. Ces éléments doivent être pris en compte, dans le circuit électrique équivalent, sous la forme d'une capacité  $C_{ext}$  et d'une conductance  $G_0$  additionnelles, en parallèle du circuit initial (Figure II-1.a). Les capacités parallèles  $C_{ext}$  et  $C_0$  ne pouvant pas être distinguées expérimentalement, la somme des deux est désignée par  $C_p$ . Pour un certain nombre de mesures expérimentales

d'admittance, l'ajout de ces deux éléments extérieurs n'est pas suffisant pour simuler correctement la réponse obtenue. Plusieurs autres modèles de circuits ont été testés, et celui qui donne le meilleur résultat comprend une résistance en série,  $R_{se}$ , insérée à l'extrémité du quartz. L'ensemble du modèle théorique et des éléments additionnels donne le circuit électrique équivalent permettant de simuler la réponse d'une mesure d'admittance (Figure II-1.b).

Dans sa thèse, Hervé Ehahoun<sup>11</sup> a cherché la justification physique de la résistance  $R_{se}$ , et pour quelques montages particuliers, il a montré que celle-ci simule correctement le comportement d'électrodes peu conductrices, en chrome ou en oxyde d'étain. Cependant, pour une électrode d'or, la valeur de  $R_{se}$ , calculée par ajustement, atteint couramment cinq à dix Ohm, ce qui est nettement supérieur à la résistance mesurée par un ohmmètre : environ 0,5 Ohm. Cette résistance est donc toujours apparue comme un élément indispensable à la simulation mais sans avoir pu être justifiée expérimentalement.

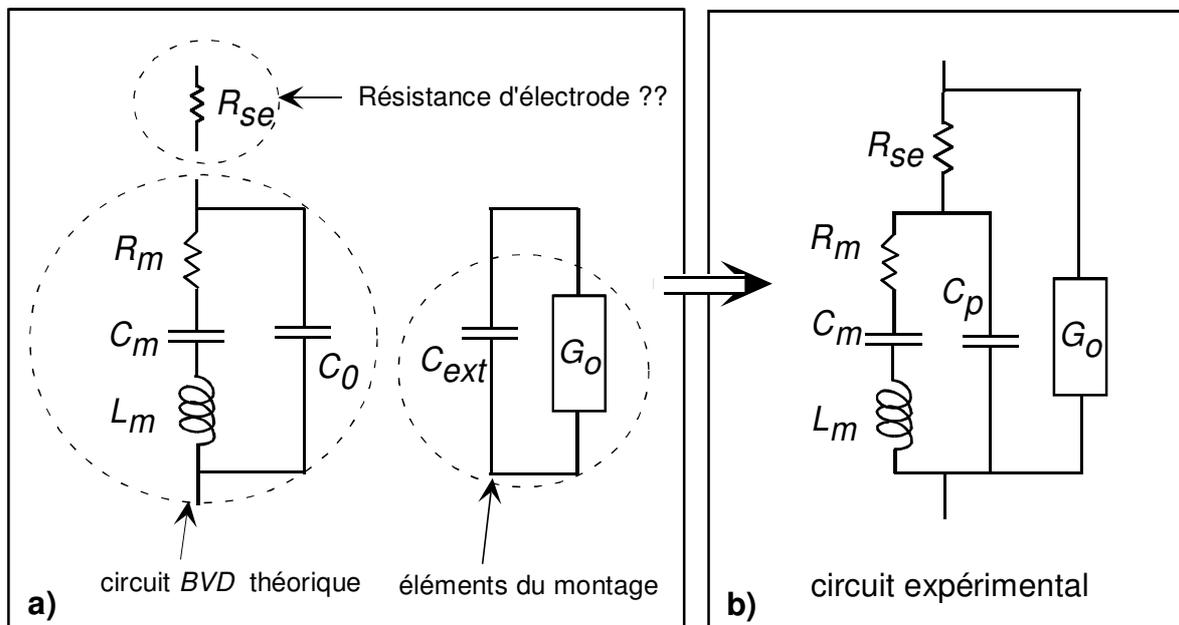


Figure II-1 : Circuit électrique équivalent expérimental.

### 2.6.2 Second circuit équivalent au circuit expérimental

Il existe un autre circuit ayant, de façon rigoureuse, la même réponse que celui avec  $R_{se}$ . Nous avons exposé les calculs détaillés de l'équivalence entre les deux circuits en Annexe 2.6. Ce second circuit comporte une rotation d'angle  $\alpha$  de la partie motionnelle, comme indiqué Figure II-2.b. La rotation est alors modélisée électriquement par un circuit déphaseur d'angle  $\alpha$ . Mathématiquement, elle s'introduit sous forme du produit de l'admittance motionnelle par  $e^{j\alpha}$  ou de l'impédance motionnelle par  $e^{-j\alpha}$ . Cette dernière s'écrit alors :

$$Z_m = \left[ R_m + j \left( L_m \omega - \frac{1}{C_m \omega} \right) \right] e^{-j\alpha}$$

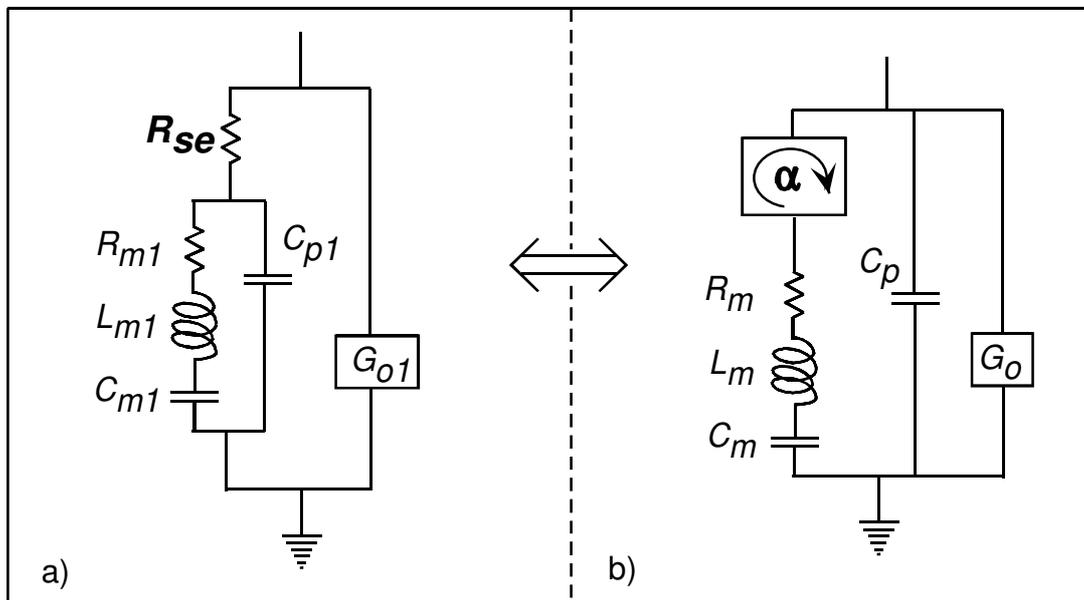
Les formules d'équivalence entre les circuits font intervenir un paramètre commun  $K_\alpha$  :

$$K_\alpha = \cos^2(\alpha/2)$$

Les éléments du circuit avec  $R_s$  sont notés :  $(C_{p1}, R_{m1}, L_{m1}, G_{01}, R_{se})$ , et ceux du circuit avec rotation sont notés :  $(C_p, R_m, L_m, G_0)$ . La correspondance entre les éléments des deux circuits est donnée par les relations suivantes :

$$C_{p1} = C_p / K_\alpha, \quad R_{se} = -\frac{\sin \alpha}{2C_p \omega}, \quad R_{m1} = K_\alpha (R_m - R_{se}),$$

$$G_{01} = C_p \omega \tan(\alpha/2) + G_0, \quad L_{m1} = K_\alpha L_m \left( 1 + \frac{\sin^2(\alpha)}{8r} \right) \text{ avec : } r = \frac{C_p}{C_m}$$



*Figure II-2 : Equivalence entre le circuit avec résistance série et celui avec rotation de la branche motionnelle.*

Cette situation, où plusieurs circuits ont une réponse équivalente, est classique en simulation d'impédance ou d'admittance, et le choix ne peut être réalisé que par une analyse des phénomènes physiques mis en jeu. Nous pensons donc que la résistance en série est délicate à expliquer alors que la rotation trouve son origine dans le déphasage entre la vibration mécanique et le potentiel d'excitation. Ce déphasage est lié à celui de la vibration de la partie non métallisée du quartz qui se transmet par couplage au quartz complet. Un exemple précis sera donné dans l'étude de la conductivité. Le circuit avec rotation de la branche motionnelle nous apparaît donc comme le plus adapté pour modéliser l'admittance électroacoustique.

La résistance en série ne peut plus être mise en évidence par la mesure de l'admittance électroacoustique, car elle est assimilée à une rotation. La connaissance des paramètres

complets du circuit impose désormais d'effectuer deux séries de mesures, la première, classique, à la fréquence de résonance, et la seconde à une fréquence hors résonance, 25 MHz par exemple (pour un quartz 6 MHz), pour déterminer la résistance réellement connectée en série.

Par ailleurs, il est utile de signaler que, si une rotation est appliquée à la partie statique du circuit, l'angle de rotation s'introduit comme troisième inconnue, en plus de la capacité  $C_p$  et de la conductance  $G_0$  parallèles, dans un système n'ayant que deux équations : la partie réelle et la partie imaginaire de l'admittance statique. Il n'est donc pas possible d'obtenir la valeur de cet angle par ajustement de paramètres. Il faut estimer, a priori, si le phénomène à la source de la rotation de la partie motionnelle induit également une rotation de la partie statique. Le choix reste arbitraire puisqu'il ne peut pas être validé par les expériences.

### 3. Modèles numériques en trois dimensions

#### 3.1 Introduction

Dans les modèles unidimensionnels déjà présentés, celui des lignes de transmission (§ I.5.2.3) est couramment utilisé au laboratoire UPR15 pour simuler la réponse de la microbalance au cours des expériences de dépôts électrochimiques et les prévisions de ce modèle sont généralement bien corrélées avec les résultats expérimentaux. Ce bon accord est dû au fait que les dépôts électrochimiques ont une épaisseur quasi-uniforme, gouvernée par la densité de courant locale sur l'électrode. Dans le cas d'un dépôt induit par effet thermique, il n'existe pas de loi, équivalente à celle de Faraday, reliant le flux thermique à la masse déposée. De plus, le bord de l'électrode n'est pas une frontière franche entre le dépôt et l'absence de dépôt. La superficie du dépôt n'est donc pas parfaitement connue et l'épaisseur n'est pas constante. Il nous a donc paru utile d'étudier l'influence des géométries du dépôt et du quartz sur la réponse de la microbalance. L'étude de dépôts non uniformes sur la microbalance ayant déjà fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux<sup>41-43</sup>, nous avons estimé plus enrichissant d'approfondir une étude par modélisation numérique. Nous avons donc mis en œuvre deux modèles en trois dimensions, le premier utilisant la méthode de collocation et le second basé sur les éléments finis. Nous commençons par décrire le modèle basé sur la collocation, développé originellement par Détaint.

#### 3.2 Modèle semi-analytique de Détaint basé sur les modes propres de vibration

##### 3.2.1 Introduction

L'analyse théorique du quartz en trois dimensions a été un peu étudiée par les utilisateurs de microbalances, mais l'a été beaucoup plus par les concepteurs d'horloges à quartz, qui

cherchent à réduire tous les effets parasites agissant sur la précision des résonateurs. Il existe actuellement deux types d'approches : celle issue des travaux de Mindlin, et l'autre de ceux de Tiersten, les deux fournissant une solution approchée du fonctionnement des transducteurs piézoélectriques en trois dimensions. La souplesse d'utilisation du modèle de Tiersten permet de l'adapter à des formes et des tailles de transducteurs très variées. Partant de cette approche, Détaint a donné, pour les quartz de coupe AT en mode cisaillement d'épaisseur, un modèle numérique dont les résultats concordent avec les mesures expérimentales<sup>35</sup>. Bien que conçu pour des quartz de métrologie, ce modèle est tout à fait adapté pour évaluer la réponse de la microbalance, et il permet de tenir compte de la taille limitée des électrodes, de la forme des quartz et de la position sur le quartz des pattes de connexion. Par ailleurs, il autorise l'écriture des équations en notation complexe ce qui permet d'intégrer les effets d'amortissement et de déphasage. Nous avons donc repris la modélisation proposée par Détaint pour l'appliquer dans plusieurs configurations particulières du quartz.

### 3.2.2 *Rappel de la modélisation proposée par Détaint*<sup>35</sup>

#### 3.2.2.1 *Formulation théorique*

Les premiers travaux à la base de ce modèle ont été publiés par Tiersten qui a trouvé, en les justifiant, les approximations permettant de ramener le problème complet en  $u_1, u_2$  et  $u_3$  à un problème en  $u_1$  seulement<sup>33,44,45</sup>. Ainsi, au voisinage d'une fréquence propre de vibration de cisaillement d'épaisseur, les contributions de certains coefficients piézoélectriques de même que plusieurs équations secondaires sont considérées comme négligeables. La démarche retenue ensuite est celle déjà décrite dans le modèle du quartz infini. Le changement de variable indiqué en (118) est également appliqué dans ce modèle, et le déplacement  $u_1$  est écrit comme somme de la vibration propre  $\hat{u}_1$  et d'une partie dépendant du potentiel d'excitation  $V$ :

$$u_1^n = \hat{u}_1^n - \frac{e_{26} V e^{j\omega t}}{2h c_{66}} x_2, \text{ où } n \text{ est le numéro de l'harmonique étudié}$$

L'amplitude de la vibration propre, fonction des trois coordonnées, est écrite sous la forme :

$$\hat{u}_1^n(x_1, x_2, x_3, t) = \tilde{u}_1^n(x_1, x_3) \sin\left(\frac{n\pi}{2h} x_2\right) e^{j\omega t}$$

A partir des approximations précédemment mentionnées, Tiersten a démontré que  $\tilde{u}_1^n$  obéit à une relation de dispersion particulière dont l'expression scalaire s'écrit (eq. 99 ref.<sup>45</sup>) :

$$Mn \tilde{u}_{1,11}^n + c_{55} \tilde{u}_{1,33}^n - \frac{n^2 \pi^2 c_{66}^*}{4h^2} \tilde{u}_1^n + \rho \omega^2 \tilde{u}_1^n = \rho \omega^2 (-1)^{(n-1)/2} \frac{4e_{26} V e^{j\omega t}}{n^2 \pi^2 c_{66}} x_2 \quad (203)$$

où  $Mn$  est un coefficient peu différent de  $c_{11}$ , et  $c_{66}^*$  est défini par :

$$c_{66}^* = \hat{c}_{66} = \bar{c}_{66} \left( 1 - \frac{8K_{26}^2}{n^2 \pi^2} - 2M_d \right), \quad \text{pour la partie métallisée,}$$

$$c_{66}^* = \bar{c}_{66}, \quad \text{pour la partie externe.}$$

Pour la partie métallisée, à partir de la relation (168), nous avons préféré utiliser l'expression suivante plus précise :

$$c_{66}^* = \bar{c}_{66} \left[ 1 - 4K_{26}^2 / n^2 \pi^2 - M_d (1 - M_d) \right]^2$$

Le formalisme utilisé permet d'écrire simplement la pulsation propre  $\omega_n$  de chaque zone :

$$\omega_n = \frac{n\pi}{2h} \left( \frac{c_{66}^*}{\rho} \right)^{1/2} \quad (204)$$

Classiquement, la résolution de l'équation (203) commence par la recherche des solutions de l'équation sans second membre, qui s'écrit donc :

$$Mn \tilde{u}_{1,11}^n + C_{55} \tilde{u}_{1,33}^n - \frac{n^2 \pi^2 C_{66}^*}{4h^2} \tilde{u}_1^n + \rho \omega^2 \tilde{u}_1^n = 0 \quad (205)$$

Cette équation ne forme pas un système complet et doit être accompagnée de conditions aux limites particulières dépendant de la géométrie du système. Dans les configurations elliptiques et rectangulaires, la solution de l'équation (205) s'obtient sous une forme analytique, mais ce n'est pas le cas pour les quartz à électrodes circulaires que nous étudions. Une approche semi-analytique est indispensable, et la méthode de collocation apparaît particulièrement bien adaptée à ce genre de résolution.

La méthode de collocation est moins connue que celle par éléments finis ou par différences finies mais elle est plus précise que ces deux dernières. Les trois méthodes sont apparentées par le fait que la géométrie du système est parcellisée en zones distinctes et le problème est ensuite résolu indépendamment sur chacune des zones. Sur chaque frontière entre les zones, la continuité du déplacement et des contraintes permet de reconstituer la solution globale. La particularité de la collocation est que les zones géométriques sont calquées sur les objets constituant le système. Pour le quartz, il y a alors deux zones de calcul : la partie centrale avec électrodes et la partie externe sans électrodes. La recherche des solutions est la partie la plus délicate, car, à l'opposé des méthodes utilisant un maillage, ces solutions ne sont pas linéaires par morceaux mais solutions particulières du problème de départ, l'équation (205) dans notre cas. Le recollement des solutions se fait ensuite par une méthode numérique, qui met en œuvre le calcul matriciel. L'application de cette méthode au calcul des modes propres de vibration du quartz constitue l'objet de la partie suivante.

### 3.2.2.2 Solutions particulières du déplacement pour les différentes zones du quartz

Le seul déplacement étant selon l'axe  $x_1$ , nous le noterons  $\tilde{u}^n$  au lieu de  $\tilde{u}_1^n$ .

De l'équation (204), les fréquences propres de vibration de la partie métallisée,  $f_{ce}$ , et de la partie non métallisée,  $f_{ci}$ , s'écrivent :

$$f_{ce} = \frac{n}{4h} \sqrt{\frac{\hat{c}_{66}}{\rho}}, \quad f_{ci} = \frac{n}{4h} \sqrt{\frac{\bar{c}_{66}}{\rho}}$$

L'étude est limitée au cas où la fréquence de résonance globale du quartz est comprise entre  $f_{ce}$  et  $f_{ci}$ . En définissant les paramètres  $f_{66}$ ,  $\hat{k}_e^2$  et  $\hat{k}_i^2$  par :

$$f_{66} = \frac{1}{4h} \sqrt{\frac{c_{66}}{\rho}}, \quad \hat{k}_e^2 = \frac{\pi^2}{4h^2} \frac{(f^2 - f_{ce}^2)}{f_{66}^2}, \quad \hat{k}_i^2 = \frac{\pi^2}{4h^2} \frac{(f_{ci}^2 - f^2)}{f_{66}^2} \quad (206)$$

puis en divisant l'équation (205) par  $c_{66}$ , celle-ci devient :

pour la partie métallisée : 
$$\frac{Mn}{c_{66}} \tilde{u}_{,11}^n + \frac{c_{55}}{c_{66}} \tilde{u}_{,33}^n + \hat{k}_e^2 \tilde{u}^n = 0 \quad (207)$$

et pour la partie non métallisée : 
$$\frac{Mn}{c_{66}} \tilde{u}_{,11}^n + \frac{c_{55}}{c_{66}} \tilde{u}_{,33}^n - \hat{k}_i^2 \tilde{u}^n = 0 \quad (208)$$

$\hat{k}_i$  et  $\hat{k}_e$  utilisés dans ce modèle sont voisins de  $\xi_i$  et  $\xi_e$  utilisés dans le modèle de Shockley. Dans le cas où l'on cherche une fréquence de résonance supérieure à  $f_{ce}$  ou inférieure à  $f_{ci}$ , il faut écrire les équations (207) et (208) sous une autre formulation, mais les systèmes obtenus ne donnent pas de solution. Expérimentalement, cette hypothèse n'est jamais vérifiée.

Détaint applique alors un changement de variables classique :

$$x'_1 = \sqrt{c_{66}/Mn} x_1, \quad x'_3 = \sqrt{c_{66}/c_{55}} x_3$$

qui permet de transformer (207) et (208) en un système d'équations de Helmholtz isotropes du type :

$$\Delta \tilde{u}^n \pm \hat{k}^2 \tilde{u}^n = 0$$

Les géométries caractéristiques du système étant voisines de cylindres, les équations sont reformulées en coordonnées cylindriques, à partir des changements de variables :

$$x'_1 = r \cos \theta, \quad x'_3 = r \sin \theta \quad (209)$$

et en adoptant le principe de séparation des variables, les solutions sont recherchées sous la forme :

$$\tilde{u}^n = R(r)T(\theta)$$

L'équation (207) est alors remplacée par le système suivant :

$$r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + r \frac{dR}{dr} + R(r^2 \hat{k}_e^2 - \nu^2) = 0 \quad (210)$$

$$\frac{d^2 T}{d\theta^2} + \nu^2 T = 0 \quad (211)$$

où  $\nu$  est la constante de séparation.

La solution de (211) apparaît immédiatement sous la forme :

$$T(\theta) = C^n \cos(\nu \theta) + D^n \sin(\nu \theta)$$

En remplaçant  $\theta$  par  $(\theta + 2\pi)$ , les coordonnées définies par (209) sont inchangées.  $T(\theta)$  et  $T(\theta + 2\pi)$  doivent être égaux et  $2\pi$  est donc période de  $T(\theta)$ .  $2\pi\nu$  doit alors être période de  $\sin(\nu \theta)$  et  $\cos(\nu \theta)$ , et  $\nu$  est donc un entier, que l'on désignera par  $m$ .

La solution de (210) est alors une fonction de Bessel. Comme elle est bornée en  $r = 0$ , elle ne contient pas de contribution de fonction de deuxième espèce  $Y_m$ . La solution générale de

(210) s'écrit donc sous la forme d'une combinaison linéaire de fonctions de Bessel de première espèce, d'ordre entier  $m$  :

$$R(r) = \sum_{m=0}^n J_m(r \hat{k}_e) \quad (212)$$

A cette étape, nous rappelons que  $n$  est le numéro d'harmonique étudié et que  $m$  est un indice sur l'ensemble des solutions analytiques de (210) et qu'il n'a donc pas de signification physique particulière.

La solution générale de (207) s'écrit alors :

$$\tilde{u}_e^n = \sum_{m=0}^{\infty} J_m(r \hat{k}_e) \left[ \mathcal{C}_m^n \cos(m\theta) + \mathcal{B}_m^n \sin(m\theta) \right] \quad (213)$$

Pour la partie non métallisée, la même démarche s'applique à l'équation (208). La fonction intermédiaire, analogue à celle utilisée dans (212), est alors une fonction de Bessel modifiée. Détaint admet que la solution s'annule pour  $r \rightarrow \infty$ , ce qui élimine les fonctions de première espèce  $I_m$ , mais autorise les fonctions de deuxième espèce  $K_m$ . La solution générale de (208) est alors donnée par :

$$\tilde{u}_i^n = \sum_{m=0}^{\infty} K_m(r \hat{k}_i) \left[ \mathcal{E}_m^n \cos(m\theta) + \mathcal{F}_m^n \sin(m\theta) \right] \quad (214)$$

En fait, la vraie condition aux limites est l'annulation de la contrainte sur le pourtour du quartz. Nous avons donc un peu modifié le modèle original de Détaint, en tenant compte de cette condition, ce qui autorise alors la fonction de Bessel modifiée de première espèce comme solution de l'équation (208). La fonction donnant l'amplitude de la partie non métallisée s'écrit donc plus précisément :

$$\tilde{u}_i^n = \sum_{m=0}^{\infty} \left[ K_m(r \hat{k}_i) + \mathcal{E}_m^n I_m(r \hat{k}_i) \right] \left[ \mathcal{E}_m^n \cos(m\theta) + \mathcal{F}_m^n \sin(m\theta) \right] \quad (215)$$

### 3.2.2.3 Détermination de la fréquence propre de vibration globale

La continuité du déplacement et des contraintes en tout point de la frontière entre les deux zones permet de déterminer tous les coefficients  $\mathcal{C}_m^n$ ,  $\mathcal{B}_m^n$ ,  $\mathcal{E}_m^n$ ,  $\mathcal{F}_m^n$ . Ces valeurs sont en nombre infini, mais la méthode de collocation permet d'obtenir une solution approchée.

Les deux séries infinies, (213) et (214), sont d'abord tronquées à  $N$  termes, ce qui réduit le nombre d'inconnues à  $4N$ . La condition de continuité entre  $\tilde{u}_e^n$  et  $\tilde{u}_i^n$ , pour le déplacement d'une part, et la contrainte normale à la frontière d'autre part, n'est plus imposée qu'en  $M$  points de la frontière, ces points étant dits de collocation. Le nombre d'équations est alors  $2M$ .  $M$  peut être choisi supérieur à  $2N$  et la solution recherchée est celle qui minimise l'erreur obtenue, ou  $M$  peut être égal à  $2N$ , et il existe une solution, au plus, d'un système linéaire à  $4N$  équations et  $4N$  inconnues. Les deux méthodes donnant, au premier ordre, la même précision de résultat, nous avons retenu la seconde, plus simple à mettre en œuvre.

Le choix de prendre la seule composante normale de la contrainte pour la condition de continuité n'est pas une évidence. Cette condition devrait s'appliquer aux deux composantes

suivant  $x_1$  et  $x_3$ , mais il a été constaté par l'auteur, que cette approche, pourtant plus rigoureuse, n'apporte qu'une information redondante, sans gain de précision.

Par ailleurs, dans le cas particulier du quartz avec électrodes circulaires, la géométrie étant symétrique en  $x_3$  les coefficients  $\mathcal{R}_m^n$  de (213) et  $\mathcal{F}_m^n$  de (214) sont nuls, puis par symétrie en  $x_1$ , l'entier  $m$  est pair.  $M$  est alors choisi égal à  $N$ , et le système comporte  $2N$  équations et  $2N$  inconnues, le principe de la méthode étant inchangé.

Par l'utilisation de la solution (215) donnant le déplacement de la zone métallisée, il s'ajoute  $N$  équations, imposant la contrainte nulle sur le bord du quartz, et  $N$  inconnues  $\mathcal{G}_m^n$ . Le système devient alors à  $3N$  inconnues, sans modification de la méthode de calcul.

En principe, la précision du calcul dépend du choix des points de collocation quand une des grandeurs est soumise localement à un fort gradient. Ce n'est pas le cas dans le problème du quartz vibrant, et les points sont simplement choisis équidistants sur les frontières entre les domaines. La précision est également croissante avec la valeur de  $N$  car les solutions forment une suite convergente vers la solution réelle. Cette suite étant alternée, il est possible d'estimer l'erreur commise (voir Figure II-3).

Le système matriciel a un second membre nul et il n'admet de solution non triviale que si le déterminant de la matrice est nul. Cette condition est remplie pour certaines fréquences particulières qui sont les fréquences de résonance du quartz. Par itérations successives, les zéros du déterminant peuvent être calculés avec une précision arbitraire (jusqu'à  $10^{-14}$ ).

#### 3.2.2.4 Calcul de l'amplitude de vibration et de l'admittance du quartz

Les fréquences propres permettant d'annuler le déterminant sont notées  $f_{nv}$ , et sont analogues aux solutions de l'équation (166) du problème du piégeage d'énergie.  $\nu$  est donc l'indice sur les anharmoniques du mode fondamental  $n$ .

Le problème général consiste à obtenir les modes de vibration du quartz soumis à un potentiel d'excitation (203). En appliquant l'orthogonalité des modes propres de vibration, la solution générale  $\tilde{u}$  est recherchée comme combinaison linéaire de ces solutions propres :

$$\tilde{u} = \sum_n \sum_\nu H^{n\nu} \tilde{u}^{n\nu}$$

Par la même démarche que dans l'étude unidimensionnelle de Tiersten, l'équation (203) est multipliée par une des solutions en modes propres, puis intégrée sur le volume du quartz. Les produits croisés s'éliminant, il se déduit l'amplitude  $H^{n\nu}$  correspondant à la solution propre  $\tilde{u}^{n\nu}$ . Le résultat s'écrit :

$$H^{n\nu} = (-1)^{(n-1)/2} \frac{f^2 h^2 e_{26}}{(f^2 - f_{n\nu}^2) n^2 \pi^2 c_{66}} \frac{4V e^{j\omega t}}{N^{n\nu}} \iint_{S_q} \tilde{u}^{n\nu} dS$$

où  $S_q$  est la surface métallisée et  $N^{n\nu}$  est défini par :

$$N^{n\nu} = 2h \iint_{S_t} (\tilde{u}^{n\nu})^2 dS, S_t \text{ étant la surface totale du quartz}$$

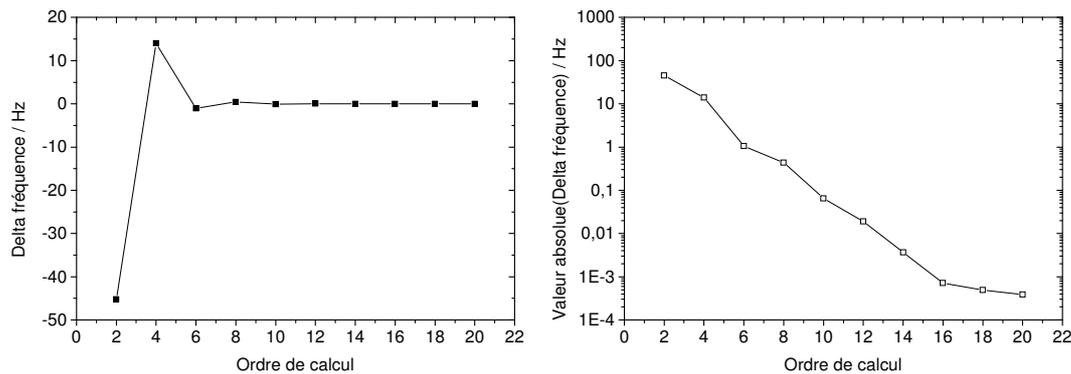
L'admittance  $Y$  s'obtient aussi par la même démarche que celle décrite dans l'étude générale de la partie I.6.4. Le résultat s'écrit :

$$Y = j\omega \left[ \frac{S_q \epsilon_{22}}{2h} (1 + \hat{K}_{26}^2) - \sum_n \sum_v \frac{f^2 4\hat{K}_{26}^2 \epsilon_{22} h \left( \iint_{S_e} \tilde{u}^{nv} dS \right)^2}{(f^2 - f_{nv}^2) n^2 \pi^2 N^{nv}} \right]$$

### 3.2.3 Résultats obtenus.

#### 3.2.3.1 Calcul des fréquences de résonance

Comme indiqué dans la présentation, la précision du calcul de la fréquence dépend de l'ordre de troncature de la somme infinie. Les deux courbes ci-dessous indiquent les valeurs calculées, en linéaire à gauche, et en logarithme de la valeur absolue à droite. La fréquence de référence permettant de fixer le zéro des ordonnées est estimée manuellement. L'ordre 20 est apparu comme la valeur maximale compatible avec la précision de la machine, un ordinateur de type PC calculant en mots double précision de 64 bits.



*Figure II-3 : Collocation - précision dans l'estimation de la fréquence en fonction de l'ordre du calcul.*

#### 3.2.3.2 Profil du déplacement

Pour valider un modèle, il est nécessaire de confronter ses résultats avec ceux obtenus à partir d'expériences ou d'autres modèles. Plusieurs travaux ont déjà été publiés sur la détermination de l'amplitude de l'onde à la surface du quartz, en électrodes circulaires<sup>35</sup> ou rectangulaires<sup>46</sup>, et les auteurs s'accordent sur la forme du profil de la courbe, obtenue à la fois par la théorie et par l'expérience. Nous avons donc calculé l'amplitude des trois premiers modes de vibrations, un harmonique et deux anharmoniques, au voisinage de la résonance fondamentale, et nous avons trouvé des résultats conformes à ceux de la littérature (Figure II-4).

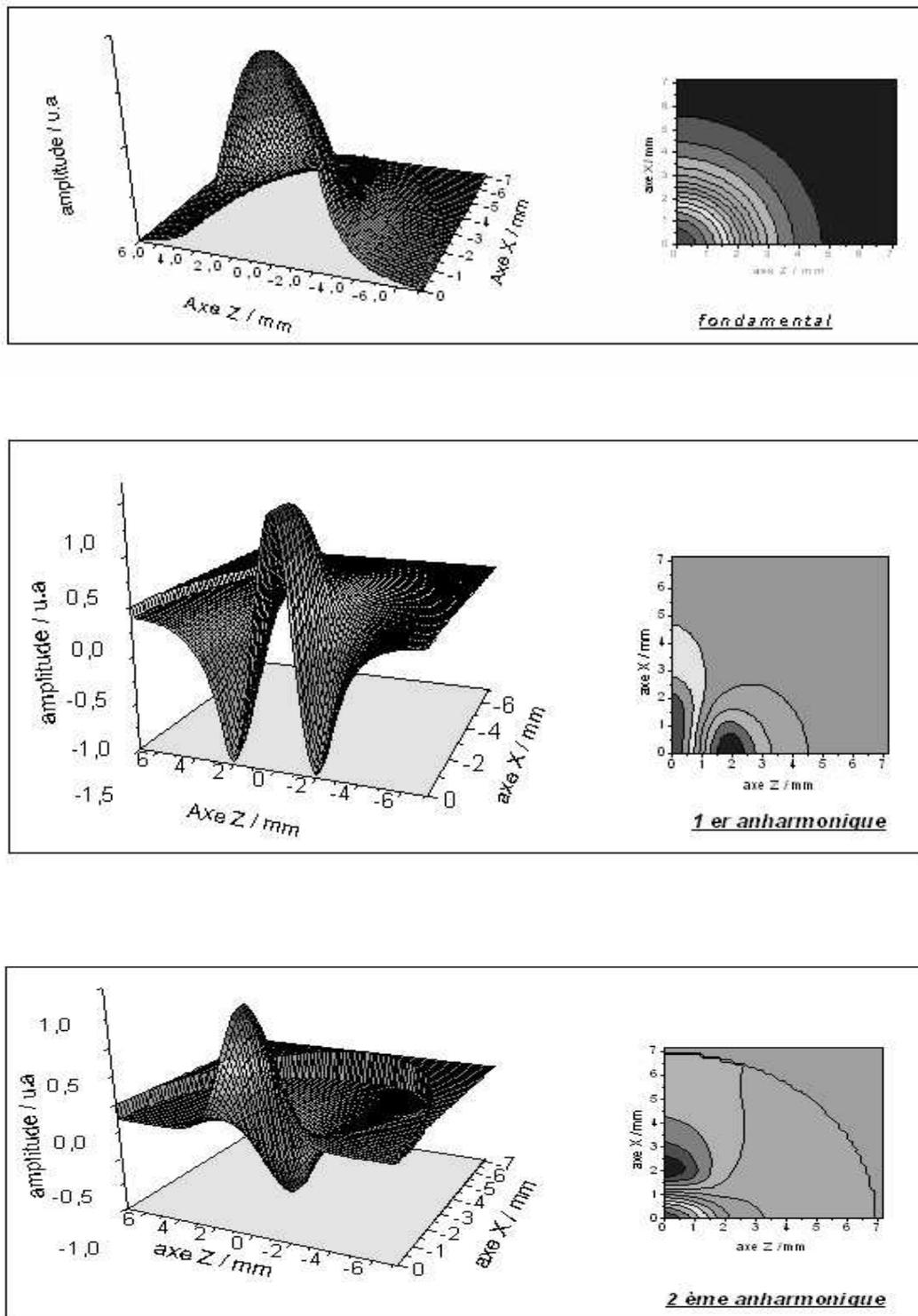


Figure II-4 : Collocation - profils de l'amplitude de l'onde pour les trois premiers modes de résonance.

**3.2.3.3 Sensibilité différentielle en épaisseur**

Les simulations réalisées concernent un quartz 6 MHz et le coefficient de sensibilité est exprimé dans l'unité :  $10^6 \text{ Hz.cm}^2\text{g}^{-1}$ . Le coefficient de Sauerbrey pour un quartz infini, calculé à partir de la relation (73), vaut alors :  $C_{f0} = 81,72$

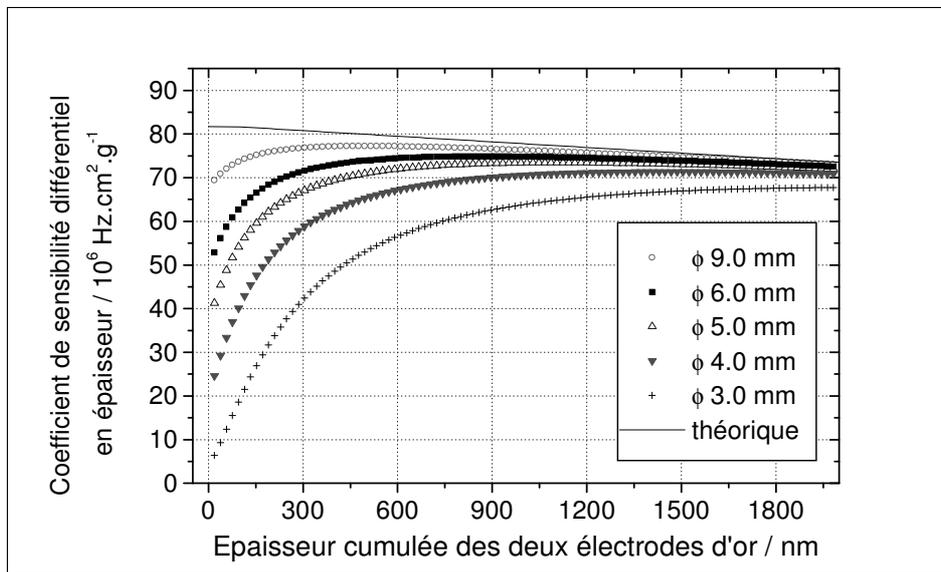
Nous rappelons la définition du coefficient différentiel  $C_f^d$  (171), mentionnée dans la partie

I.5.1.2 : 
$$C_f^d = -\frac{\partial f}{\partial m(e)}$$

Nous avons noté la masse déjà déposée par  $m(e)$ , pour indiquer qu'elle est une fonction de l'épaisseur.

Nous avons simulé la valeur du coefficient  $C_f^d$ , en faisant varier l'épaisseur déjà déposée, ainsi que le diamètre des électrodes et le résultat des simulations est tracé Figure II-5. La dissymétrie des électrodes ayant peu d'influence (2.3.2), nous avons simulé en fait le dépôt comme un épaissement simultané des deux électrodes. La droite en continu du graphique correspond à la valeur théorique du modèle de Behrndt et Love (75)(171):

$$C_f = C_{f0} (1 - 2M_d)$$



*Figure II-5 : Collocation - coefficient de sensibilité en fonction de l'épaisseur et du diamètre de l'électrode.*

Nous constatons donc que, pour tous les diamètres, le coefficient  $C_f^d$  tend vers la droite théorique quand la masse déposée (épaisseur des électrodes) augmente.

Pour les très faibles diamètres et dépôts le coefficient de sensibilité diminue sensiblement. Ce résultat a déjà été signalé par Efimov<sup>47</sup>, en expérience de corrosion.

A titre de comparaison, pour des électrodes ayant 300 nm d'épaisseur et 5,0 mm de diamètre, le coefficient calculé vaut 72,0, la valeur théorique suivant Behrndt et Love étant de 79,5. En expérience de dépôt de cuivre, Ehahoun<sup>11</sup> a mesuré 77,5, et des mesures identiques réalisés antérieurement au laboratoire UPR15, sur les quartz d'un fournisseur différent, avaient abouti à 75,2. Nos simulations donnent une valeur un peu faible, mais le sommet de la courbe se situe à 73,5 pour l'épaisseur d'électrode de 450 nm. Par ailleurs, nous avons retenu une épaisseur de quartz de 277,5  $\mu\text{m}$  alors qu'elle est sans doute inférieure à 275  $\mu\text{m}$ . De plus, les travaux expérimentaux aboutissent à un coefficient constant sans signaler la diminution due à la charge. Pour aboutir des conclusions plus précises, il serait utile d'affiner les expériences de dépôt ainsi que la connaissance des caractéristiques du quartz.

L'intérêt des simulations réalisées concerne plutôt les quartz de microbalance ayant des électrodes d'or transparentes de 30 nm d'épaisseur, utilisées dans des montages optiques. Si les simulations sont justes, la masse des premiers dépôts dans ce type de montage doit alors être calculée avec un coefficient de sensibilité de 49, soit une différence de 50% avec le coefficient théorique.

#### *3.2.3.4 Sensibilité radiale différentielle et vitesse à la surface du quartz*

Depuis que la microbalance est utilisée en milieu liquide, plusieurs études ont été réalisées concernant le coefficient de sensibilité radial<sup>41,43,47</sup>. Celui-ci est défini par :

$$C_{fr} = -\frac{\partial f}{\partial m(r)}, \text{ où } m(r) \text{ est la masse fonction du rayon du dépôt}$$

En effet, au contraire des dépôts sous vide, il est fréquent que la masse déposée sur l'électrode dans une expérience d'électrochimie ne soit pas uniformément répartie. Il est donc important de connaître la réponse en fréquence du quartz suivant la position du dépôt sur l'électrode.

Il a été remarqué expérimentalement que cette sensibilité avait un profil voisin d'une gaussienne, ou d'une fonction de Bessel. Cumpson et Seah<sup>48</sup> ont recherché une explication théorique et ont démontré que la sensibilité de la microbalance en un point de la surface était proportionnelle à la vitesse du déplacement de l'onde acoustique en ce point. La démonstration ne nous semblant pas totalement rigoureuse, nous avons cherché à vérifier si la simulation par collocation confirmait la corrélation entre la vitesse et la sensibilité. Les deux courbes sont données Figure II-6, et la corrélation est effectivement meilleure que  $1.10^{-3}$ .

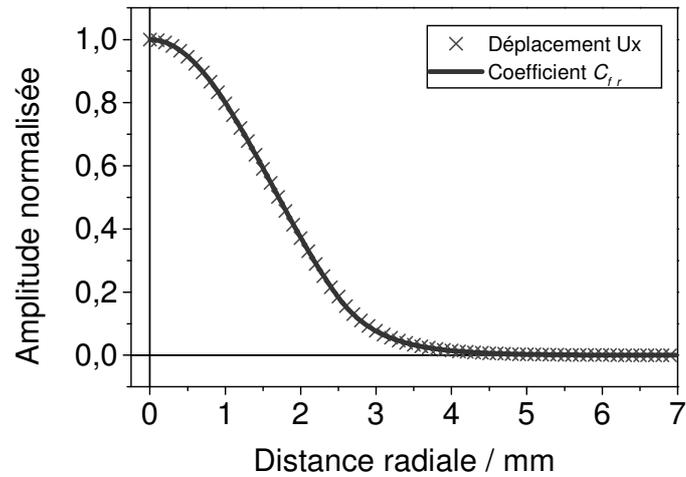


Figure II-6 : Collocation - déplacement de l'onde en surface et coefficient de sensibilité radiale (demi-diamètre selon l'axe Ox). Diamètre électrode : 5mm .

### 3.2.3.5 Masse limite pour les anharmoniques

Pour les faibles dépôts sur le quartz, les anharmoniques ne sont pas des modes de vibration autorisés. Quand la masse du dépôt devient supérieure à une certaine masse limite, le premier anharmonique devient un mode de vibration autorisé. Nous avons recherché la valeur de cette masse limite.

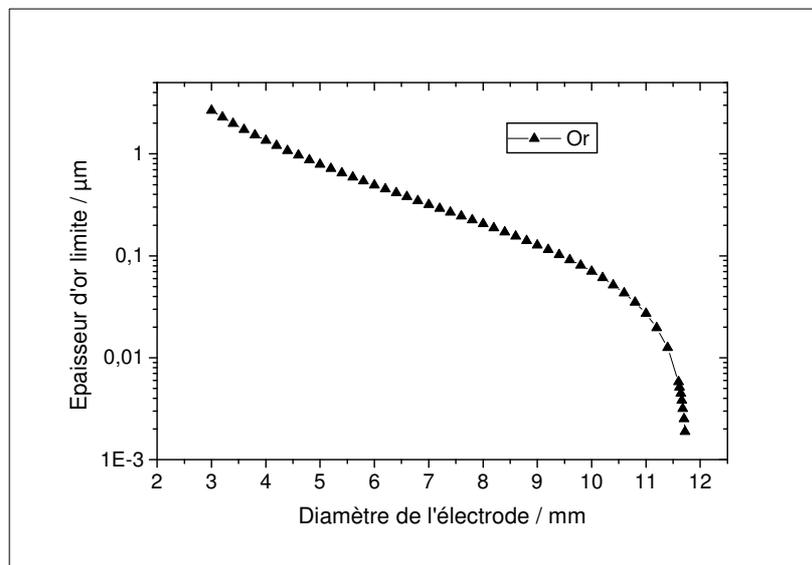


Figure II-7 : Collocation - épaisseur limite de dépôt d'or permettant l'apparition du premier anharmonique de vibration

Nous avons tracé, en fonction du diamètre des électrodes, l'épaisseur d'un dépôt d'or correspondant à la masse limite n'autorisant que le mode harmonique. On constate que, pour un diamètre supérieur à 11,8 mm, le premier anharmonique est toujours un mode autorisé. Pour une électrode de 5 mm de diamètre, la charge limite est de 790 nm d'or ce qui, pour un quartz ayant des électrodes de 300 nm d'épaisseur, autorise un dépôt d'une masse équivalente à 190 nm d'or. Bien que cette valeur soit souvent dépassée dans les dépôts électrochimiques, la mise en jeu des modes anharmoniques n'apparaît pas expérimentalement car l'énergie contenue dans ces modes est trop faible. Les oscillateurs de microbalance s'accordent donc toujours sur la fréquence du mode fondamental. En revanche, en mesure d'admittance électro-acoustique, les pics de résonance des anharmoniques sont visualisables, et leur amplitude est croissante avec la masse déposée. Ce phénomène, qui semble un artefact de mesure provoqué par des éléments extérieurs au quartz, est bien une conséquence de la limitation de la taille des électrodes déposées sur le quartz.

### **3.3 Modélisation du quartz par la méthode des éléments finis**

#### **3.3.1 Introduction**

La méthode des éléments finis permet d'effectuer des simulations numériques dans des configurations géométriques quelconques. Sa précision est moindre que celle des méthodes semi-analytiques mais elle offre plus de souplesse d'utilisation. Elle nous a paru intéressante à mettre en œuvre non pas tant pour la valeur absolue des résultats calculés que pour l'aptitude à différencier les effets des différents paramètres. En particulier, la taille limitée des quartz reste toujours une explication potentielle pour justifier l'écart entre un résultat expérimental et une prévision théorique mais il est fréquent que cette explication masque en fait d'autres phénomènes. Nous avons donc mis au point un programme de simulation en améliorant un code partiellement adapté et nous l'avons validé, dans les géométries simples, par comparaison avec les résultats théoriques. Nous l'avons ensuite mis en application pour l'étude de configurations simulant des expériences effectivement réalisées.

Dans une première partie, nous rappelons les généralités concernant les éléments finis et leur application à la piézoélectricité, ainsi que l'origine du programme informatique utilisé. Nous montrerons ensuite les développements que nous avons réalisés ainsi que les résultats des simulations effectuées.

#### **3.3.2 Présentation générale des éléments finis adaptés à la piézoélectricité**

Les développements analytiques mentionnés dans cette partie sont repris du cours de P.Challande<sup>49</sup> et de la documentation Modulf<sup>50</sup>.

### 3.3.2.1 Rappel des équations fondamentales

Notre objectif étant de comparer les résultats obtenus par les éléments finis avec ceux des modèles théoriques, nous devons conserver les hypothèses classiquement utilisées dans l'étude du quartz piézoélectrique : champ électrique dérivant d'un potentiel, charge nulle à l'intérieur du quartz, dépendance linéaire entre les différents tenseurs.

En désignant le tenseur des contraintes par  $T_{jk}$ , le déplacement électrique par  $D_i$  et les déplacements mécaniques par  $u_i$ , les deux équations fondamentales s'expriment par :

$$D_{i,i} = 0, \quad T_{i,j,j} = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2}$$

Ces deux équations, se développant sous forme tensorielle, s'écrivent alors :

$$T_{jk,k} = e_{ijk}^T \phi_{,ik} + c_{jklm}^E S_{lm,k} \quad (216)$$

$$D_{i,i} = e_{ikl} S_{kl,i} - \epsilon_{ik}^S \phi_{,ki} \quad (217)$$

Le système complet est défini par l'ajout de conditions aux limites qui s'expriment sous la forme générale suivante :

$$u_i = \bar{u}_i, \quad \text{sur la frontière } \Gamma_{ui}, \quad (218)$$

$$T_{ij} n_j = 0, \quad \text{sur la frontière } \Gamma_{fi}, \quad (219)$$

$$D_i n_i = 0, \quad \text{en dehors des électrodes}, \quad (220)$$

$$\phi = V, \quad \text{sur les électrodes}, \quad (221)$$

Il n'existe aucune frontière sur laquelle le déplacement soit imposé, et la relation (218) n'est en fait jamais utilisée. Les autres frontières dépendent de chaque configuration particulière.

### 3.3.2.2 Mise en forme du problème théorique dans le cadre des éléments finis

La formulation dite variationnelle, ou intégrale, du problème (216)(217) s'obtient en faisant d'abord le produit de l'équation (216) avec une fonction test  $v_i$  et celui de (217) avec une autre fonction test  $\Psi$ , puis l'intégration sur le volume total des produits obtenus. Les relations sont alors :

$$\int_{\Omega} \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} v_i \, d\Omega - \int_{\Omega} T_{i,j,j} v_i \, d\Omega = 0 \quad (222)$$

$$\int_{\Omega} D_{i,i} \Psi \, d\Omega = 0 \quad (223)$$

La méthode de résolution par éléments finis nécessite la définition d'un maillage géométrique. L'espace  $\Omega$  est donc découpé en éléments géométriques de forme simple, notés  $T$ , qui sont par exemple des triangles si le problème est en deux dimensions ou des pentaèdres s'il est en trois dimensions. L'ensemble des éléments  $T$  est noté  $\mathcal{E}_h$ . La réunion de tous les éléments est l'espace  $\Omega$  lui-même, ce qui interdit les chevauchements entre éléments.

Sur chaque élément  $T$ , il faut ensuite choisir  $n_T$  points particuliers, qui seront ensuite désignés comme les nœuds du maillage. Le point le plus délicat est de trouver ensuite une famille de  $n_T$  fonctions, dites fonctions d'interpolation, telle que chaque fonction vaut 1 en un point et 0 aux  $n_T - 1$  autres points. La solution la plus simple est de choisir les points sur les sommets et le barycentre de l'élément, car la détermination de la famille de fonctions se fait alors de façon directe. On définit ainsi autant de familles de fonctions d'interpolation que de nombre d'inconnues du problème, appelé aussi nombre de degrés de liberté par nœud. Pour la piézoélectricité, ce nombre est quatre, car il y a trois inconnues de déplacement et une inconnue de potentiel. L'ensemble, composé des points et des familles de fonctions d'interpolation d'un élément  $T$ , est désigné sous le terme générique d'élément fini. Les combinaisons linéaires des fonctions d'interpolation de l'élément  $T$  forment l'ensemble des solutions admissibles sur cet élément et la réunion des solutions admissibles de tous les éléments  $T$  forme l'ensemble  $V_h$ , dont les éléments, définis sur  $\Omega$ , sont notés  $u_h = (u_{h1}, u_{h2}, u_{h3}, \varphi_h)$ . Cette formulation théorique signifie concrètement que, pour chaque élément du maillage, la solution réelle est approchée par un polynôme.

L'ensemble  $V_h$  est alors celui sur lequel est recherchée la solution du problème initial. En soustrayant l'équation (223) de l'équation (222), puis en appliquant le théorème de Green-Ostrogradski, et en tenant compte des relations (219) (220) (221), le système initial s'écrit :

$$a(u_h, v_h) = b(v_h)$$

$$\text{avec : } b(v_h) = \int_{\Omega} f_i^{\Omega} v_{hi} d\Omega + \int_{\Gamma} f_i^{\Gamma} v_{hi} d\Gamma + \int_{\Gamma} q \phi_h d\Gamma \quad (224)$$

$$a(u_h, v_h) = \int_{\Omega} \rho \frac{\partial v_{hi}}{\partial t} \frac{\partial u_{hi}}{\partial t} d\Omega + \int_{\Omega} S_{ij}(v_h) c_{ijkl}^E S_{kl}(u_h) d\Omega - \quad (225)$$

$$\int_{\Omega} \left[ S_{jk}(u_h) e_{ijk} \psi_{h,i} + \phi_{h,i} e_{ikl} S_{kl}(v_h) d\Omega \right] - \int_{\Omega} \phi_{h,j} \epsilon_{ij}^S \psi_{h,i} d\Omega$$

$a(u_h, v_h)$  et  $b(v_h)$  se présentent respectivement comme une forme bilinéaire et une forme linéaire sur l'ensemble  $V_h$ , ce qui permet d'appliquer les résultats généraux de la théorie des éléments finis. En partant des formulations proposées pour  $a(u_h, v_h)$  en (224) et  $b(v_h)$  en (225), la théorie permet de démontrer que le problème admet une solution et une seule. Cette solution est donc l'élément  $u_h$  de  $V_h$ , tel que :

$$\forall v_h = (v_{h1}, v_{h2}, v_{h3}, \psi_h) \in V_h, \quad a(u_h, v_h) = b(v_h) \quad (226)$$

Dans les cas usuels  $b(v) = 0$ , car les contraintes mécaniques et la charge électrique sont nulles sur les frontières.

### 3.3.2.3 Formulation matricielle du problème piézoélectrique

La démarche suivante consiste à mettre en œuvre la formulation numérique de l'équation (226), et celle-ci s'effectue d'abord sur un élément de référence du maillage  $T_r$ , de forme

normalisée. Tel qu'écrit dans (224), le système fait apparaître 9 variables indépendantes, 6 de déplacement mécanique, notées  $\vec{S}$ , et 3 de champ électrique, notées  $\vec{E}$ . Il apparaît également deux opérateurs différentiels  $[\mathcal{D}_u]$ ,  $[\mathcal{D}_\phi]$ . Tous ces éléments, ainsi que le déplacement  $\vec{u}$ , peuvent être notés sous la forme matricielle suivante :

$$\vec{u} = \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{bmatrix}, \quad \vec{S} = \begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} \\ S_{22} \\ S_{33} \\ 2S_{23} \\ 2S_{13} \\ 2S_{12} \end{bmatrix}, \quad \vec{E} = \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix}, \quad [\mathcal{D}_u] = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial x_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial}{\partial x_3} \\ 0 & \frac{\partial}{\partial x_3} & \frac{\partial}{\partial x_2} \\ \frac{\partial}{\partial x_2} & 0 & \frac{\partial}{\partial x_1} \\ \frac{\partial}{\partial x_3} & \frac{\partial}{\partial x_1} & 0 \end{bmatrix}, \quad [\mathcal{D}_\phi] = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} \\ \frac{\partial}{\partial x_2} \\ \frac{\partial}{\partial x_3} \end{bmatrix}$$

Les relations entre  $\vec{S}$  et  $\vec{u}$ , d'une part, et  $\vec{E}$  et  $\phi$ , d'autre part, s'expriment simplement :

$$\vec{S} = [\mathcal{D}_u] \vec{u} \quad \vec{E} = -[\mathcal{D}_\phi] \phi \quad (227)$$

La restriction de la forme bilinéaire  $a(u_h, v_h)$  à l'élément  $T_r$ , notée  $a_{T_r}(u_h, v_h)$ , s'écrit comme somme de deux éléments  $a_{T_r}^K$  et  $a_{T_r}^M$  :

$$a_{T_r}(u_h, v_h) = a_{T_r}^K + a_{T_r}^M \quad (228)$$

avec :  $a_{T_r}^K = \int_{T_r} \left[ S_{ij}(v_h) c_{ijkl}^E S_{kl}(u_h) + S_{jk}(u_h) e_{ijk} \psi_{h,i} + \phi_{h,i} e_{ikl} S_{kl}(v_h) - \phi_{h,j} \varepsilon_{ij}^s \psi_{h,i} \right] d\Omega$

et  $a_{T_r}^M = \int_{T_r} \rho \frac{\partial v_{hi}}{\partial t} \frac{\partial u_{hi}}{\partial t} d\Omega$

$a_{T_r}^K$  est un terme dit de « rigidité » qui s'écrit sous la forme suivante :

$$a_{T_r}^K = \int_{T_r} \begin{bmatrix} \vec{S}_v & \vec{E}_\psi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (c_{ijkl}) & -(e_{ijk}) \\ (e_{ijk}) & (\varepsilon_{ij}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{S}_u \\ \vec{E}_\phi \end{bmatrix} d\Omega$$

et de (227) :  $a_{T_r}^K = \left\{ \int_{T_r} \begin{bmatrix} \vec{v} & \psi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{D}_u & 0 \\ 0 & \mathcal{D}_\phi \end{bmatrix}^t \begin{bmatrix} (c_{ijkl}) & (e_{ijk}) \\ (e_{ijk}) & -(\varepsilon_{ij}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{D}_u & 0 \\ 0 & \mathcal{D}_\phi \end{bmatrix} d\Omega \right\} \begin{bmatrix} \vec{u} \\ \phi \end{bmatrix}$

Le terme entre accolades se calcule de façon indépendante et fournit une matrice carrée,  $[K_{T_r}]$ . Celle-ci est composée de trois sous-matrices :  $[K_{T_r,uu}]$ , ne dépendant que des constantes élastiques,  $[K_{T_r,\phi\phi}]$ , ne dépendant que des permittivités, et  $[K_{T_r,u\phi}]$ , contenant les termes de couplage piézoélectrique. De par la présence des coefficients  $e_{ijk}$ , la matrice  $[K_{T_r}]$  est symétrique. On obtient donc :

$$a_{Tr}^K = [K_{Tr}] \begin{bmatrix} \bar{u} \\ \phi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} K_{Tr,uu} & K_{Tr,u\phi} \\ K_{Tr,u\phi}^t & K_{Tr,\phi\phi} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{u} \\ \phi \end{bmatrix}$$

$a_{Tr}^M$ , défini dans (228), s'écrit en régime harmonique :  $a_{Tr}^M = -\omega^2 a_{Tr}^{M'}$ . Il est qualifié de « terme de masse », car il ne fait intervenir que la masse volumique du matériau, sans contribution de la partie électrique. Il s'écrit sous la forme matricielle suivante :

$$a_{Tr}^M = -\omega^2 [M_{Tr}] [\bar{u}].$$

Le passage d'un élément de référence à un élément du maillage réel s'effectue par une transformation géométrique, dont le jacobien permet le calcul de l'intégrale sur l'élément réel à partir de celui sur l'élément de référence. Le calcul précédent reste formellement identique en incorporant le jacobien dans les deux opérateurs différentiels  $[\mathcal{D}_u]$  et  $[\mathcal{D}_\phi]$  modifiés. A partir du résultat sur un élément, le cumul à tous les éléments du maillage donne deux matrices finales,  $[M]$  et  $[K]$ . Le même calcul pour la forme linéaire  $b(v_h)$  aboutit à un

vecteur constant,  $\begin{bmatrix} \{0\} \\ -\{q\} \end{bmatrix}$ , dit second membre du système. La forme matricielle complète du

problème (226) est finalement :

$$-\omega^2 [M] \{u\} + [K] \begin{bmatrix} \{u\} \\ \{\phi\} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \{0\} \\ -\{q\} \end{bmatrix} \quad (229)$$

L'équation matricielle (229) est donc celle qui est résolue numériquement par le code d'élément fini. Il est à noter que l'implémentation de cette équation fait l'objet d'une optimisation poussée afin de réduire le nombre de zéros inutiles des matrices, et ainsi regrouper les valeurs non nulles dans une bande autour de la diagonale. Cette optimisation est réalisée lors de la numérotation des points du maillage. La taille du problème, c'est-à-dire les besoins en temps calcul et en espace mémoire, devient alors approximativement une fonction linéaire du nombre d'inconnues, alors qu'elle est initialement une fonction quadratique.

Il est possible de faire disparaître du système (229) le potentiel des points situés en dehors des électrodes. Cette méthode est dite de condensation des degrés de liberté du potentiel, et en notant  $\{\phi_{imp}\}$  le potentiel imposé, et  $\{q_e\}$  la charge sur les électrodes, le système devient :

$$\begin{bmatrix} [\bar{K}_{uu}] - \omega^2 [\bar{M}_{uu}] & [\bar{K}_{u\phi}] \\ [\bar{K}_{u\phi}]^t & -[\bar{K}_{\phi\phi}] \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \{u\} \\ \{\phi_{imp}\} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \{0\} \\ -\{q_e\} \end{bmatrix} \quad (230)$$

Le nombre d'inconnues diminue car les nœuds ont, en majorité, 3 degrés de liberté au lieu de 4 précédemment. Cependant, cette approche a l'inconvénient de supprimer la structure bande-

diagonale des matrices du système (229). La résolution du système (230) est donc beaucoup plus coûteuse en ressources mémoire et en temps calcul que celle du système précédent (229)

#### 3.3.2.4 Etude de la vibration du quartz par le système matriciel

Le système (229) permet d'accéder simplement à l'admittance du quartz, et le système (230) permet le calcul des fréquences série et parallèle, ainsi que du coefficient de couplage électromécanique.

- L'admittance du quartz,  $Y$ , s'obtient par la relation :

$$Y = \frac{j\omega q_e}{\phi_{imp}} \quad (231)$$

Dans cette approche, la pulsation  $\omega$  est imposée par l'utilisateur et le potentiel  $\phi_{imp}$  est fixé à 1 volt. Les inconnues  $\{u\}$  et  $\{\phi\}$  sont résolues à partir de (229), puis le déplacement électrique est calculé à partir de (217) et intégré sur une des deux électrodes pour donner la charge  $q_e$ . Ce calcul s'effectue avec les matrices à structure bande-diagonale.

- En imposant  $\phi_{imp} = 0$  dans (230), c'est-à-dire en mettant le quartz en court-circuit, les déplacements restent les seules inconnues du problème et l'écriture matricielle devient la suivante :

$$\left( [\bar{K}_{uu}] - \omega^2 [\bar{M}_{uu}] \right) \{u\} = \{0\} \quad (232)$$

$\omega$  apparaît alors comme la solution d'un problème aux valeurs propres, et les  $\{u\}$  sont les vecteurs propres associés. Cette méthode fournit les fréquences séries du quartz et les déplacements correspondants. Ce calcul, comme les deux suivants, se fait à partir de matrices pleines, sans optimisation bande-diagonale.

- En posant  $\{q_e\} = 0$  dans (230), le problème devient celui de l'étude du quartz en circuit ouvert. Le potentiel aux bornes, inconnu, peut s'exprimer en fonction du déplacement :

$$\{\phi_{imp}\} = [\bar{K}_{\phi\phi}]^{-1} [\bar{K}_{u\phi}]^t \{u\}$$

En posant :  $[\Delta K_{uu}] = [\bar{K}_{u\phi}] [\bar{K}_{\phi\phi}]^{-1} [\bar{K}_{u\phi}]^t$ , le système s'écrit finalement :

$$\left( [\bar{K}_{uu}] + [\Delta K_{uu}] - \omega^2 [\bar{M}_{uu}] \right) \{u\} = \{0\}$$

Comme pour (232), le problème consiste à obtenir les valeurs propres et les vecteurs propres d'un système matriciel. Les solutions en  $\omega$  sont alors les fréquences d'antirésonance et les vecteurs propres sont les déplacements associés.

- Le coefficient de couplage électromécanique,  $K^2$ , est défini par le rapport entre le carré de l'énergie électromécanique et le produit des énergies mécanique et électrique :

$$K^2 = \frac{E_{em}^2}{E_{méc}E_{él}}$$

Les différentes énergies s'obtiennent à partir de (230) par :

$$E_{em} = \frac{1}{2}\{u\}^t [\bar{K}_{u\phi}] \phi_{imp}, \quad E_{él} = \frac{1}{2}\phi_{imp} [\bar{K}_{\phi\phi}] \phi_{imp}, \quad E_{méc} = \frac{1}{2}\{u\}^t [\bar{K}_{uu}] \{u\}$$

ce qui donne l'expression matricielle permettant le calcul de  $K^2$  :

$$K^2 = \frac{\{u\}^t [\Delta K_{uu}] \{u\}}{\{u\}^t [\bar{K}_{uu}] \{u\}}.$$

#### 3.3.2.5 Code d'éléments finis *Modulef*

Les simulations ont été effectuées à l'aide d'un programme issu du code d'éléments finis *Modulef*, qui est le résultat d'un travail collectif, initié dans les années 1975 par un groupe d'universitaires désireux de développer de nouveaux outils de calcul numérique. Ce groupe s'est constitué en un club ouvert, dont le principe de fonctionnement était l'échange réciproque des travaux entre les membres. Dissous en 1995, le club a finalement laissé une bibliothèque de programmes importante, comptant 400 000 lignes de codes en Fortran, actuellement en libre accès sur le réseau Internet, suivant le modèle des logiciels libres. Par rapport aux logiciels commerciaux, *Modulef* permet une approche de « bas niveau », autorisant le choix précis des algorithmes de calcul et la modification du code source. Cependant, ses interfaces utilisateurs sont en général peu conviviales, fonctionnant pour la plupart en mode ligne.

Le code a été développé, dès l'origine, suivant le principe de séparation des modules en éléments indépendants, d'où le nom du club : *Modulef*. Il existe ainsi quatre catégories de modules : le maillage, la création de matrices, la résolution numérique et le traitement des résultats. Le lien entre les modules est effectué par des fichiers au format normalisé. L'ajout d'un nouveau type de problème est ainsi aisé, car il n'impose que le développement du module de création de la matrice élémentaire.

Conçue initialement pour résoudre les systèmes d'équations linéaires en régime stationnaire, la bibliothèque s'est ensuite enrichie de modules de résolution de problèmes non-linéaires et transitoires, qui permettent de résoudre les problèmes de résistance des matériaux et de thermique, ainsi que certains problèmes d'hydrodynamique. La piézoélectricité a été intégrée dans la bibliothèque, mais de façon incomplète, ce qui nous a amené à développer plusieurs nouveaux modules, indispensables pour une bonne utilisation du code déjà existant.

### 3.3.3 Mise en œuvre de la modélisation du quartz par éléments finis

#### 3.3.3.1 Développements informatiques réalisés

##### (a) Adaptations du code *Modulef* pour le calcul en complexe

L'objectif du travail a été de simuler, par les éléments finis, le comportement de la microbalance, et donc de calculer les fréquences de vibration du quartz suivant les différentes configurations : dépôt sur l'électrode, présence d'un liquide, conductivité de la solution... La présence de phénomènes visqueux impose que le calcul soit effectué en variables complexes.

Le code *Modulef* original contient la partie la plus délicate de l'étude de la piézoélectricité, qui est la création de la matrice élémentaire. Le module développé autorise une partie imaginaire dans les variables pour tenir compte des effets d'amortissement, mais les parties réelles et imaginaires sont stockées dans deux tableaux indépendants. Le premier travail a donc consisté à développer un module de reconstitution des matrices complexes à partir des matrices séparées. La plupart des algorithmes standard ne travaillant qu'en réel, il a également été nécessaire d'intégrer le calcul en complexe double précision dans les modules correspondants. De même les programmes de visualisation des résultats ne prenaient en compte que les résultats formulés en réel, et il a été nécessaire de les adapter.

Une fois ces développements réalisées, les premières simulations ont consisté à calculer les valeurs propres de l'équation (232), à partir d'un des modules de la bibliothèque conçu à cet effet. Comme indiqué plus haut, l'approche retenue supprime la structure bande des matrices, et, par ailleurs, le calcul fournit toutes les fréquences propres de vibration du quartz, ce qui est superflu pour les modes de vibration autres que le cisaillement.

##### (b) Calcul de l'admittance électrique du quartz

Dans un deuxième temps, nous avons calculé la valeur de l'admittance à une fréquence imposée, en résolvant l'équation (231). Pour obtenir cette admittance, il faut imposer un potentiel de 1 volt entre les électrodes, puis calculer le potentiel et les déplacements mécaniques en tout point du maillage par le système matriciel (229). L'application de l'équation (217) permet de déduire le déplacement électrique. La détermination de l'admittance a nécessité le développement d'un programme effectuant la sommation du déplacement électrique sur tous les points d'une des deux électrodes, puis le produit par  $j\omega$  comme indiqué dans (231). A l'image des admittances mesurées expérimentalement à l'aide d'un analyseur de réseau, l'interprétation du résultat passe ensuite par un programme d'ajustement de paramètres, pour déduire la valeur des composants du circuit équivalent *BVD*. Comme déjà indiqué, le circuit *BVD* permet un excellent ajustement, et le résultat est constitué de la valeur des quatre composants du circuit équivalent ( $R_m, C_m, L_m$  et  $C_0$ ). L'information obtenue est plus riche que la seule connaissance de la fréquence de résonance, et la méthode utilisée permet de n'utiliser que des matrices à structure bande-diagonale, ce qui divise les ressources mémoire et le temps de calcul par un facteur compris entre 20 et 30. Le

calcul de l'admittance électrique nous est donc apparu comme la meilleure méthode de simulation du comportement du quartz.

- Recherche du pic de résonance.

Le calcul de l'admittance n'est utile que pour les fréquences au voisinage de la résonance, et, pour un quartz dans le vide ayant un très fort coefficient de qualité, la largeur du pic de résonance n'est que de quelques Hertz. La fréquence de résonance étant inconnue, il a été nécessaire d'insérer, au départ du programme, un algorithme de recherche de la position et de la largeur du pic de résonance. Dans une zone fixée à 2% autour de la fréquence de référence (6MHz), l'admittance est d'abord calculée pour les deux fréquences extrêmes de la zone et pour la fréquence médiane, et la recherche est ensuite réduite à la demi-zone ayant le maximum de la partie réelle de l'admittance. Après quinze réductions successives, la position et la largeur du pic de résonance sont correctement déterminés. L'admittance est ensuite calculée pour vingt fréquences équiréparties sur le pic, et l'ajustement de paramètres est appliqué sur l'ensemble des vingt résultats.

### (c) *Ressources mémoire nécessaires*

Un calcul simple permet de donner une estimation de la place mémoire nécessaire au calcul. Chaque nœud comprend quatre inconnues :  $u_1, u_2, u_3$  et  $\varphi$ , soit 4 variables. Pour un rayon de quartz subdivisé en 12 parties, avec une circonférence à 8 secteurs et une épaisseur découpée en 20 couches, le maillage total d'un quartz comprend 2037 nœuds, soient 8148 variables. En complexe double précision, soient 16 octets par variable, la matrice de calcul carrée fait alors 1,06 Go. Le stockage en matrice bande permet de réduire d'un facteur 30, mais il faut tenir compte de deux matrices supplémentaires de même taille, l'une temporaire et l'autre pour le résultat, ce qui donne environ 100 Mo. Avec les électrodes, le dépôt solide et la couche liquide, le nombre de mailles est doublé, et la taille de la matrice quadruplée, ce qui aboutit donc à 400 Mo de mémoire utilisée. En 1998, cette taille était supérieure à celle des mémoires installées dans les ordinateurs de bureau, et nous avons donc opté, à l'époque, pour une migration du logiciel sur l'ordinateur Cray du Centre de Calcul de Jussieu, de 800 Mo de mémoire centrale accessible. Les performances de cet ordinateur ont été améliorées depuis, et le modèle SV1 actuellement en service est un octoprocesseur cadencé à 300 MHz, ayant 3,6 Go de mémoire.

### 3.3.3.2 *Valeurs numériques des coefficients*

L'intérêt de cette étude par éléments finis est de comprendre le fonctionnement du quartz utilisé dans les expériences de microbalance du laboratoire. Nous avons donc repris les caractéristiques de ce quartz : coupe AT, faces parallèles, 277,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, 14 mm de diamètre, électrodes de 5 mm de diamètre. Pour certaines simulations, deux pattes de connexion de 2 mm de largeur ont été prises en compte.

Les éléments finis n'imposant pas d'approximation, les simulations ont pu être effectuées avec les matrices complètes du quartz, en tenant compte de la rotation de la coupe AT :  $-35^\circ 12'$  selon l'axe  $Ox$ . A partir des valeurs numériques déjà citées dans le paragraphe I.3.6, le calcul des nouveaux coefficients, pour le quartz en coupe AT, donne les matrices suivantes :

$$\begin{aligned} \bar{c} &= \begin{pmatrix} 86,70 & -8,24 & 27,14 & 3,67 & 0 & 0 \\ & 129,74 & -7,34 & -5,72 & 0 & 0 \\ & & 102,84 & -9,92 & 0 & 0 \\ & & & 38,56 & 0 & 0 \\ & & & & 68,76 & -2,53 \\ & & & & & 28,99 \end{pmatrix} \\ \bar{e} &= \begin{pmatrix} 171 & -152 & -18,7 & -67,0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -107 & -94,9 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -76,0 & -67,1 \end{pmatrix} \quad \bar{\varepsilon} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} 4,5 & 0 & 0 \\ & 4,53 & -0,047 \\ & & 4,57 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Pour les fluides, l'équation la plus générale définissant le tenseur des contraintes  $\bar{T}$ , s'exprime en fonction de la pression  $p$ , de la viscosité de cisaillement  $\mu$ , de la viscosité volumique  $\lambda$ , du tenseur des déformations  $\bar{S}$ , de la trace de ce tenseur  $\theta$ , et de la pulsation  $\omega$  sous la forme :

$$\bar{T} = -p\bar{1} + j\omega(2\mu\bar{S} + \lambda\theta\bar{1}) \quad (233)$$

Pour traiter du problème de la propagation des ondes, cette équation est classiquement étudiée en régime de petits signaux, ce qui met en évidence la vitesse de propagation des ondes de compression :  $c = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)^{1/2}$ . A l'aide de cette vitesse, il est possible de reconstruire formellement une constante d'élasticité  $c_{ij}$  par la relation :

$$c_{ij} = \rho c^2, \text{ où } \rho \text{ est la masse volumique du liquide.}$$

Pour les gaz, la relation  $c^2 = \gamma p_0 / \rho$  permet de définir  $c_{ij}$  directement par :

$c_{ij} = \gamma p_0$ , où  $p_0$  est la pression du gaz, et  $\gamma = C_p / C_v$  est le coefficient isentropique ( $\gamma = 1,4$  pour les gaz diatomiques).

Ces relations sont applicables pour la partie réelle de la constante élastique  $c_{11} = c_{22} = c_{33}$ . Les valeurs obtenues sont les suivantes:

$$\text{eau} : c_{11} = 2,25 \text{ GPa} \quad , \quad \text{air} : c_{11} = 0,14 \text{ MPa}$$

Les parties réelles des autres constantes élastiques sont nulles et la partie complexe des constantes élastiques s'obtient directement de la relation (233). Pour  $\mu$ , nous avons retenu la valeur classique de la viscosité, habituellement désignée par  $\eta$  :

$$\text{eau} : \eta = 1.10^{-3} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1} \quad , \quad \text{air} : \eta = 1,75.10^{-5} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$$

L'étude des ondes de compression restant marginale dans notre travail, nous avons considéré  $\lambda$  négligeable.

3.3.3.3 *Symétries du problème*

$Ox$  étant l'axe de rotation de la coupe AT, les nouvelles matrices gardent une symétrie en  $x$ . En particulier, en effectuant la symétrie miroir par rapport au plan  $yOz$ , il existe deux familles de solutions, dont les propriétés de symétrie sont compatibles avec le système matriciel indiqué ci-dessus (§ II.3.3.3.2) Ces deux familles sont présentées dans le Tableau II-1, les contraintes  $F_1$ ,  $F_2$  et  $F_3$  étant calculées sur les normales extérieures de plans miroirs par rapport à  $yOz$ .

	Symétrique / $yOz$	Antisymétrique / $yOz$
Solutions 1	$u_1, F_1, D_2, D_3, E_2, E_3$	$u_2, u_3, F_2, F_3, D_1, E_1$
Solutions 2	$u_2, u_3, F_2, F_3, D_1, E_1$	$u_1, F_1, D_2, D_3, E_2, E_3$

*Tableau II-1 : Solutions particulières ayant des propriétés de symétrie par inversion de  $x$ .*

Toute fonction pouvant se décomposer en une partie paire et une partie impaire, les deux familles de solutions apparaissent comme complémentaires et une solution quelconque peut alors s'écrire comme la somme d'une solution de la première famille et d'une solution de la seconde famille. En décomposant les conditions aux limites en parties paires et impaires, on obtient deux problèmes indépendants, ayant chacun une solution dans une des deux familles. Il est à noter que la mise en œuvre concrète de cette décomposition théorique n'est pas nécessairement immédiate, s'agissant en particulier des conditions aux limites. Les deux problèmes étant résolus dans un seul demi-espace géométrique, le volume total de calcul reste cependant constant s'il n'existe pas de symétrie particulière.

La décomposition en deux demi-problèmes devient intéressante si les conditions aux limites ont déjà les propriétés de symétrie d'une des deux familles. En particulier, dans le cas où  $yOz$  est un plan de symétrie géométrique, si les électrodes sont dans un plan perpendiculaire à l'axe  $Oy$ , et si les contraintes sont nulles sur les frontières du système, alors les solutions appartiennent à la première famille (avec  $u_1$  symétrique). La solution du second demi-problème est alors identiquement nulle. Les conditions aux limites dans le nouveau plan frontière  $yOz$  se déduisent alors simplement à partir du Tableau II-1 :  $F_1$  est symétrique et par la loi de l'action et de la réaction, elle est nulle dans  $yOz$ .  $u_2$ ,  $u_3$  et  $D_1$  sont également nuls car antisymétriques. Les contraintes  $F_2$  et  $F_3$  ne sont pas nulles mais contribuent à un terme nul dans la relation (224) par le produit avec  $u_2$  et  $u_3$ . Toutes les conditions aux limites peuvent alors être prises égales à zéro. Cette situation est fréquemment rencontrée, et c'est en particulier celle des quartz à électrodes circulaires qui sont utilisés expérimentalement, quand on admet que les contraintes extérieures sont négligeables.

De façon rigoureuse, il n'est pas possible de trouver une symétrie par rapport au plan  $xOy$ . Une approximation acceptable consiste à annuler  $c_{14}$ ,  $c_{24}$ ,  $c_{34}$ ,  $c_{56}$ ,  $\varepsilon_{23}$  qui ont une valeur

faible et  $e_{14}$ ,  $e_{25}$  qui ne mettent pas en jeu le déplacement  $u_1$ . Il est également nécessaire d'annuler  $e_{36}$ , mais l'influence de la vibration principale disparaît dans le champ  $E_3$ . Il existe alors également deux familles de solutions complémentaires dont la première a les propriétés de symétrie suivantes :

$$\begin{array}{ll} \text{fonctions symétriques / } xOy : & u_1, u_2, F_1, F_2, D_1, D_2, E_1, E_2 \\ \text{fonctions antisymétriques / } xOy : & u_3, F_3, D_3, E_3 \end{array}$$

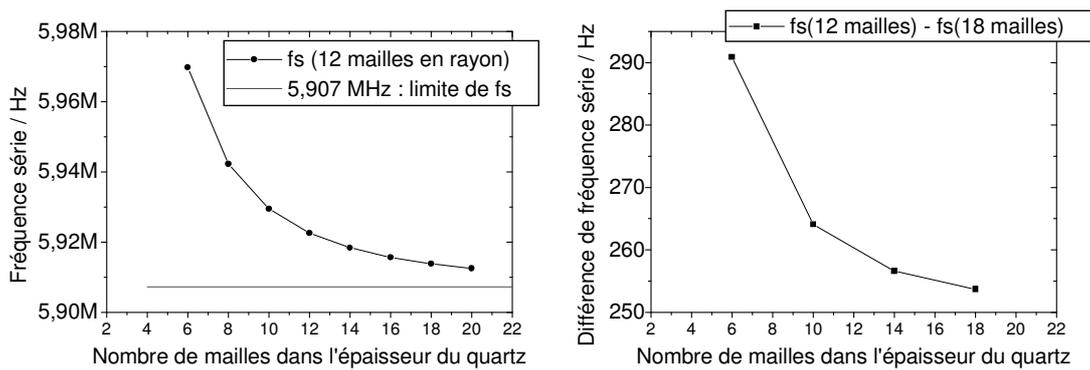
Les conditions aux limites sont alors égales à zéro dans  $xOy$ , par nullité de  $F_1$ ,  $F_2$  et  $u_3$  d'une part, et de  $D_3$  d'autre part.

Une autre approximation, permettant de garder la dépendance en  $u_1$ , consiste à annuler  $e_{35}$  au lieu de  $e_{36}$ . On peut montrer qu'il existe alors deux familles de fonctions ayant des propriétés de symétrie. L'inconvénient de cette approche est d'aboutir à une condition aux limites indéterminée dans le plan de séparation, car  $D_3$  est symétrique et la charge électrique est non nulle et inconnue dans ce plan. L'introduction d'une symétrie par rapport au plan  $xOy$  se fait donc toujours au prix d'une perte de précision.

#### **3.3.4 Résultats obtenus et comparaisons avec d'autres modèles.**

Dans un premier temps, nous avons cherché à évaluer la précision des résultats obtenus. Des méthodes théoriques permettent, en principe, de calculer l'erreur sur les résultats en fonction de la taille des éléments du maillage, mais nous nous sommes contentés de l'estimer en nous appuyant sur la forme asymptotique des courbes obtenues quand le nombre de mailles augmente.

Nous avons donc tracé la fréquence série calculée en fonction du nombre de mailles dans l'épaisseur du quartz, pour un maillage à 12 points en rayon (Figure II-8). Nous avons fait la même simulation pour un second maillage à 18 points en rayon, puis nous avons tracé la différence avec la première simulation. La fréquence converge vers une valeur limite de 5,907 MHz que nous avons également tracée. Cette valeur limite, obtenue par ajustement d'une exponentielle décroissante, est légèrement différente de celle obtenue par le programme de collocation : 5,903 MHz. Nous voyons qu'entre 10 et 20 mailles, la fréquence diminue de 17 kHz, et à 20 mailles, la fréquence est à 5kHz de la valeur limite. Le maillage en rayon montre moins de sensibilité puisque, entre les maillages à 12 et 18 points, il y a moins de 300 Hz d'écart. Ces résultats sont prévisibles, car le gradient d'amplitude de vibration est beaucoup plus grand dans l'épaisseur qu'à la surface du quartz.



*Figure II-8 : Fréquences en fonction du nombre de mailles en épaisseur. A gauche : 12 mailles en rayon. A droite : différence entre les maillages à 12 et 18 mailles en rayon.*

Il apparaît que les variations de la fréquence série dues au maillage sont donc supérieures à celles mesurées lors des expériences de microbalance. Nous avons donc choisi d'effectuer toutes les simulations ultérieures avec un maillage constant, en ne faisant varier que les caractéristiques physiques du système. Cette approche ne pose pas de réelle difficulté, car même si la géométrie du système évolue en cours d'expérience, comme lors d'un dépôt, il est toujours possible de trouver un maillage unique, adapté à tous les états successifs du système.

#### *3.3.4.1 Coefficient de sensibilité différentielle radiale*

Nous avons calculé le coefficient de sensibilité différentielle radiale pour un quartz 6 MHz, de 14 mm de diamètre et deux électrodes circulaires de 5 mm de diamètre et 300nm d'épaisseur. La simulation a consisté à calculer la variation de fréquence liée au dépôt d'un anneau de 0,1 mm de large, de 10 nm d'épaisseur, et de rayon croissant par pas de 0,1 mm. Nous avons tracé les valeurs obtenues par les éléments finis et celles obtenues par le programme de collocation, ainsi que la valeur du coefficient théorique moyen :  $81.10^6 \text{ Hz.cm}^2\text{g}^{-1}$  (Figure II-9). La corrélation entre les deux types de simulation est globalement excellente, jusqu'à un rayon minimal de dépôt de 0,25 mm, en dessous duquel les éléments finis divergent sensiblement. La variation de fréquence calculée est de moins de 1 Hz, et la limite de précision de la méthode est alors probablement atteinte.

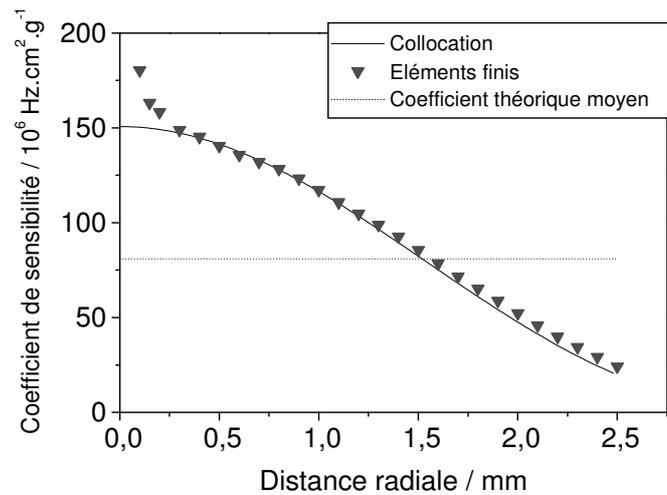


Figure II-9 : Comparaison entre les coefficients de sensibilité radiale différentielle calculés par les éléments finis et par la méthode de collocation.

### 3.3.5 Conclusion de l'étude par éléments finis

Nous avons montré peu de résultats concernant les éléments finis, car l'essentiel de leur application a porté sur l'étude de la conductivité, présentée dans la partie suivante du document. Cette étude ne fera d'ailleurs pas apparaître de façon évidente l'intérêt des éléments finis, car la démarche présentée sera essentiellement théorique. Cependant, tous les résultats qui seront montrés sont issus de simulations par éléments finis. L'intérêt de cet outil est bien de mettre en évidence l'influence des différents paramètres, la modélisation théorique devant ensuite donner l'explication rigoureuse des phénomènes. Nous estimons que le modèle par éléments finis que nous avons développé fournit des résultats exploitables et qu'il peut donc être utilisé comme outil préliminaire à d'autres études, comme par exemple l'influence des supports de connexion sur la réponse en fréquence du quartz.

#### 4. Influence de la conductivité de la solution sur la réponse de la microbalance

##### 4.1 Présentation du problème de la conductivité

Les expériences d'entartrage, et, par ailleurs, la majorité des expériences d'électrochimie avec microbalance, se font dans des solutions conductrices et il s'avère expérimentalement que la variation de conductivité de la solution induit une réponse importante de la microbalance. L'expérience simple, consistant à tremper un quartz de microbalance dans de l'eau distillée puis à ajouter quelques gouttes d'acide dans la solution, montre une variation de fréquence de plusieurs centaines de Hz. Au laboratoire UPR15, plusieurs séries de mesures systématiques du circuit équivalent du quartz, au contact d'électrolytes, ont donc été réalisées en 1995-1996, en particulier par D. Bouché-Pillon à l'aide d'un FRA Solartron 1260 et K. Bizet à l'aide de l'analyseur de réseau HP4194A. A l'époque, la difficulté d'interprétation n'avait pas permis la publication des résultats. Nous montrons, Figure II-10.a, les deux courbes donnant les variations de la fréquence série et de la fréquence parallèle en fonction de la conductivité, pour une solution de  $\text{CuSO}_4$ . Le quartz 6MHz est monté sur une plaquette trempée dans un bécher contenant la solution. Nous avons indiqué, Figure II-10.b, la courbe donnant, pour la même expérience, la capacité parallèle du circuit en fonction de la conductivité.

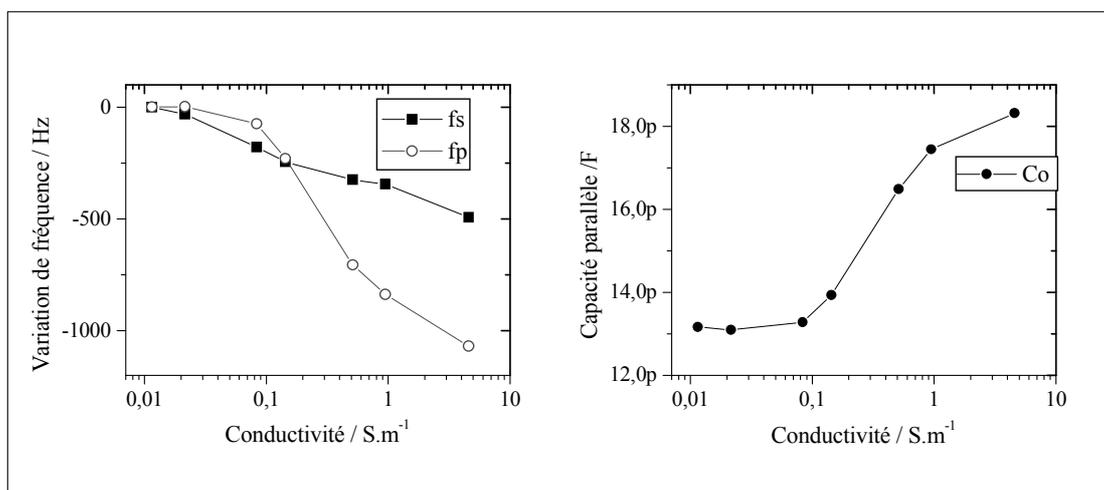


Figure II-10 : Courbes caractéristiques de fréquences et de capacité parallèle pour un quartz au contact d'un électrolyte.

La courbe Figure II-10.a montre une sensibilité des fréquences à la conductivité, plus forte pour la fréquence parallèle que pour la fréquence série. Pour la fréquence parallèle, la pente de la courbe est faible pour les valeurs extrêmes de la conductivité mais devient importante pour une valeur comprise entre  $0,1$  et  $1 \text{ Sm}^{-1}$ , ce qui correspond, à titre indicatif, à une solution de  $\text{KCl}$  de concentration comprise entre  $0,01$  et  $0,1$  mole/l. Si l'expérience impose qu'il y ait des

passages alternés sur le quartz de ce type de solution et d'eau distillée, la réponse obtenue est faussée par l'effet de la conductivité, 100 Hz correspondant à  $1,33 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  si le quartz est un 6 MHz ou  $66 \text{ ng}/\text{cm}^2$  si c'est un 27 MHz. Ce protocole avec passage alterné de solutions est pourtant intéressant dans le domaine de la bio-détection, mais il doit être abandonné dans le cas d'une mesure par microbalance. Ainsi, au laboratoire UPR15, les expériences de bio-détection sont toujours réalisées avec des solutions de conductivité constante. En électrochimie, l'étude de la corrosion d'une couche mince est souvent étudiée par microbalance et la variation de fréquence est attribuée à la perte de masse de la couche. Il est intéressant de pouvoir évaluer si la variation de conductivité locale induite par les produits de corrosion n'induit pas une réponse en fréquence trop importante. L'effet, sur la microbalance, de la variation de conductivité de la solution ne peut pas être totalement supprimé par une modification du montage du quartz, et cet effet apparaît bien intrinsèque au contact du quartz avec l'électrolyte.

En 1985, Inemura avait déjà remarqué le phénomène et il proposait une relation empirique entre la conductivité de la solution et la variation de fréquence, mais cette relation était trop dépendante du montage de l'auteur et sans explication théorique. Les modèles classiques, comme ceux de Kanazawa ou de Martin, ne prévoyant pas d'influence de la conductivité sur la fréquence de microbalance, plusieurs auteurs ont entrepris de développer des travaux particuliers. Etchenique<sup>51</sup> a fait varier la composition de l'électrolyte et a montré que le paramètre sensible était bien la conductivité et non pas la charge ionique des solutions. La courbe de fréquence parallèle qu'il obtient, ainsi que celles obtenues par Thompson<sup>52</sup>, Rodahl<sup>53</sup>, Shana<sup>54</sup>, Zhang<sup>55</sup>, vont dans le même sens que celle de la Figure II-10.a. Plusieurs types d'hypothèses ont été formulés par ces auteurs. L'explication la plus proche du modèle classique de microbalance en milieu liquide, proposée par Etchenique<sup>51</sup>, est qu'il se produit une modification du produit viscosité-densité de la solution au voisinage de l'électrode, due au comportement de la double couche électrochimique. Thompson<sup>52</sup> suggère que de nouveaux mécanismes, sans préciser lesquels, sont mis en œuvre dans l'interaction entre la double couche et le quartz. Kern et Landolt<sup>56</sup> proposent une diminution de l'épaisseur de la couche liquide soumise à la vibration. Cependant, Tsionsky<sup>57</sup> a déjà étudié, à conductivité constante, l'influence de la double couche sur la réponse d'un quartz 5 MHz, et l'effet maximal qu'il a mesuré est toujours inférieur à 10 Hz. Aussi, nous pensons que la double couche n'est pas directement à l'origine du phénomène. L'approche qui apparaît la plus réaliste, et actuellement la plus avancée, est celle décrite par Josse<sup>54</sup> et Rodahl<sup>53</sup>. Ceux-ci, à partir des modèles développés pour les résonateurs à ondes de surface<sup>58-60</sup>, mettent en avant l'influence de la conductivité sur la géométrie des lignes de champ dans la solution. En plus de sa simplicité, ce modèle a le mérite de fournir plusieurs résultats quantitatifs comparables aux résultats expérimentaux. Nous allons donc commencer par donner une description de ce modèle avec les résultats obtenus, avant d'en montrer les faiblesses et de formuler une

hypothèse sur les mécanismes qui nous semblent réellement mis en jeu pour expliquer les résultats expérimentaux.

**4.1.1 Rappel du modèle de la capacité statique additionnelle**

Il est communément admis que dans un quartz soumis à une excitation piézoélectrique, le champ électrique est nul à l'extérieur du cylindre délimité par les deux électrodes centrales circulaires. La patte de connexion non immergée, qui a le même potentiel que le disque central adjacent, n'est pas prise en compte dans les modèles, car les lignes de champ qui l'atteignent sont considérées comme négligeables. Quand la solution est un électrolyte, cette approximation n'est plus justifiée, et il devient nécessaire de tenir compte du passage des lignes de champ entre le disque central immergé et la patte de connexion inférieure, comme décrit Figure II-11. L'objectif du modèle, repris par Josse et Rodhal, est donc de quantifier cet effet électrique.

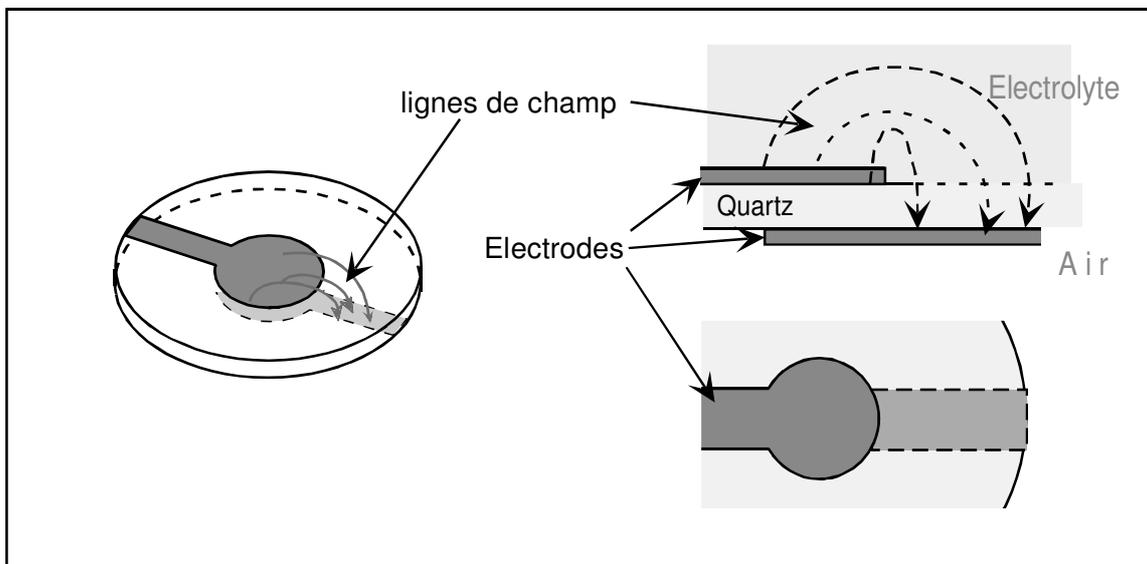


Figure II-11 : Schéma des lignes de champ pour un quartz au contact d'un électrolyte.

L'approche retenue consiste à ajouter un circuit électrique simulant le comportement des lignes de champ. La solution est alors modélisée par un circuit, noté  $R_s // C_s$ , composé d'une résistance  $R_s$  et d'une capacité  $C_s$  en parallèle, et le quartz par une capacité simple  $C_q$ , car sa conductivité peut être considérée comme négligeable. Le circuit équivalent complet du quartz se trouve alors comme décrit Figure II-12. Les quatre éléments  $L_m$ ,  $C_m$ ,  $R_m$  et  $C_0$  n'ont pas été modifiés et sont ceux du quartz dans l'air.

De par le fonctionnement des oscillateurs utilisés, la fréquence de la microbalance varie approximativement comme la fréquence parallèle,  $f_p$ , du quartz. Dans le circuit équivalent proposé Figure II-12, la fréquence parallèle ne dépend que de la capacité statique  $C_0$ , parallèle à la branche motionnelle. Dans l'air, la relation donnant la fréquence parallèle est la suivante :

$$f_p = \frac{\omega_p}{2\pi} \quad L_m \omega_p^2 = \frac{1}{C_m} + \frac{1}{C_0} \quad (234)$$

Il est immédiat que l'ajout des deux capacités,  $C_s$  et  $C_q$ , contribue à augmenter la capacité statique parallèle au quartz, et donc à diminuer  $f_p$ . Cependant, pour déterminer la forme de la courbe reliant  $f_p$  à la conductivité de la solution, il est nécessaire d'effectuer un développement analytique.

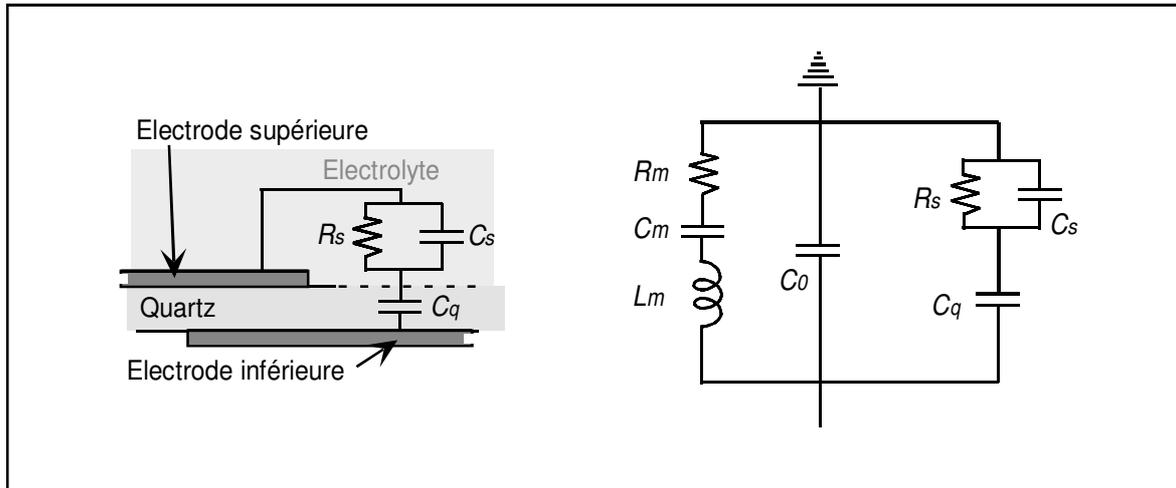


Figure II-12 : Schéma du circuit équivalent du quartz au contact d'un électrolyte.

En notant :  $\epsilon_{22}$  la permittivité du quartz,  $d$  son épaisseur,  $A_0$  la surface de l'électrode centrale et  $A_1$  celle de la patte d'électrode, les deux capacités  $C_0$  et  $C_q$  sont déterminées par les relations suivantes :

$$C_0 = \frac{\epsilon_{22} A_0}{d} \quad \text{et} \quad C_q = \frac{\epsilon_{22} A_1}{d} \quad (235)$$

Il interviendra ultérieurement la surface totale,  $A$ , définie par :

$$A = A_0 + A_1 \quad (236)$$

Pour l'électrolyte, la conductivité  $\sigma_s$  et la permittivité  $\epsilon_s$  sont connues. Il faut alors introduire une distance  $l_s$ , égale à la longueur moyenne de pénétration des lignes de champ dans la solution, pour obtenir  $C_s$  et  $R_s$  sous la forme :

$$C_s = \frac{\epsilon_s A_1}{l_s} \quad R_s = \frac{l_s}{\sigma_s A_1} \quad (237)$$

La fréquence parallèle observée en présence de l'électrolyte,  $f_{ps}$ , doit tenir compte du circuit additionnel. L'élément influent est la capacité apparente,  $C_{as}$ , c'est-à-dire la partie imaginaire de l'admittance du circuit additionnel, divisée par la pulsation. Cette capacité vaut :

$$C_{as} = C_q \frac{1 + R_s^2 (C_s + C_q) C_s \omega^2}{1 + R_s^2 (C_s + C_q)^2 \omega^2} \quad (238)$$

De la même manière que  $f_p$  dans la relation (234),  $f_{ps}$  est définie par :

$$f_{ps} = \frac{\omega_{ps}}{2\pi}, \quad L_m \omega_{ps}^2 = \frac{1}{C_m} + \frac{1}{C_0 + C_{as}} \quad (239)$$

Dans l'eau distillée,  $R_s \rightarrow \infty$ , la capacité apparente,  $C_{ae}$ , et la fréquence parallèle,  $f_{pe}$ , sont alors respectivement égales à :

$$C_{ae} = \frac{C_q C_s}{C_s + C_q}, \quad f_{pe} = \frac{\omega_{pe}}{2\pi}, \quad L_m \omega_{pe}^2 = \frac{1}{C_m} + \frac{1}{C_0 + C_{ae}} \quad (240)$$

La différence de fréquence parallèle due à la conductivité est alors :  $\Delta f_p = f_{ps} - f_{pe}$ . En soustrayant (240) de (239), nous obtenons d'abord :

$$L_m (\omega_{ps} - \omega_{pe}) (\omega_{pe} + \omega_{ps}) = \frac{C_{ae} - C_{as}}{(C_0 + C_{ae})(C_0 + C_{as})}$$

Les termes significatifs de la relation sont les différences  $(\omega_{ps} - \omega_{pe})$  et  $(C_{ae} - C_{as})$ . Nous prenons donc les approximations suivantes :

$$\omega_p + \omega_{pe} \approx 2\omega_p, \quad C_0 + C_{as} \approx C_0 + C_q \quad \text{et} \quad C_0 + C_{ae} \approx C_0$$

Sachant que :  $L_m \omega_p^2 \approx \frac{1}{C_m}$  et  $\frac{C_m}{C_0} = \frac{8K_{26}^2}{\pi^2}$ , où  $K_{26}^2$  désigne le coefficient de couplage

électromécanique, la variation relative de fréquence parallèle s'écrit alors :

$$\frac{\Delta f_p}{f_p} = \frac{\Delta \omega_p}{\omega_p} \approx -\frac{4K_{26}^2}{\pi^2} \frac{(C_{as} - C_{ae})}{C_0 + C_q}$$

Les relations (235)(236)(237) et (238) permettent d'obtenir la formulation détaillée suivante :

$$\frac{\Delta f_p}{f_p} = -\frac{4K_{26}^2}{\pi^2} \frac{A_1}{A} \left( \frac{\frac{l_s}{d} \epsilon_{22}}{\epsilon_s + \frac{l_s}{d} \epsilon_{22}} \right) \left[ \frac{\sigma_s^2}{\sigma_s^2 + \left( \epsilon_s + \frac{l_s}{d} \epsilon_{22} \right)^2 \omega_p^2} \right] \quad (241)$$

Cette formule est celle proposée par Josse<sup>54</sup>. Son utilisation impose d'effectuer, au préalable, une simulation numérique de la distribution de potentiel dans la solution, afin de déterminer  $l_s$ , longueur moyenne des lignes de champ. L'auteur a choisi une autre approche, en laissant  $l_s$  inconnue, et en l'estimant a posteriori par une méthode d'ajustement. Il obtient le résultat indiqué Figure II-13. La courbe est en fait très voisine de celle de la Figure II-10.a, la différence d'allure provenant de l'échelle linéaire utilisée en abscisse pour la conductivité.

La bonne corrélation entre les courbes théorique et expérimentale justifie l'approche retenue dans ce modèle, et montre l'influence des lignes de champ entre l'électrode supérieure et la patte de connexion inférieure. La forme de cette courbe montre aussi que la sensibilité de la réponse de la microbalance est plus grande quand la conductivité est plus faible. A partir de  $0,5 \text{ S.m}^{-1}$ , il se produit un effet de saturation, qui rend pratiquement négligeable l'influence de la variation de conductivité sur la fréquence de la microbalance. En résultat de l'ajustement, le modèle donne une estimation de la profondeur de pénétration des lignes de champ, comprise entre 0,8 et 8 fois l'épaisseur du quartz, suivant le type de quartz et la solution utilisés.

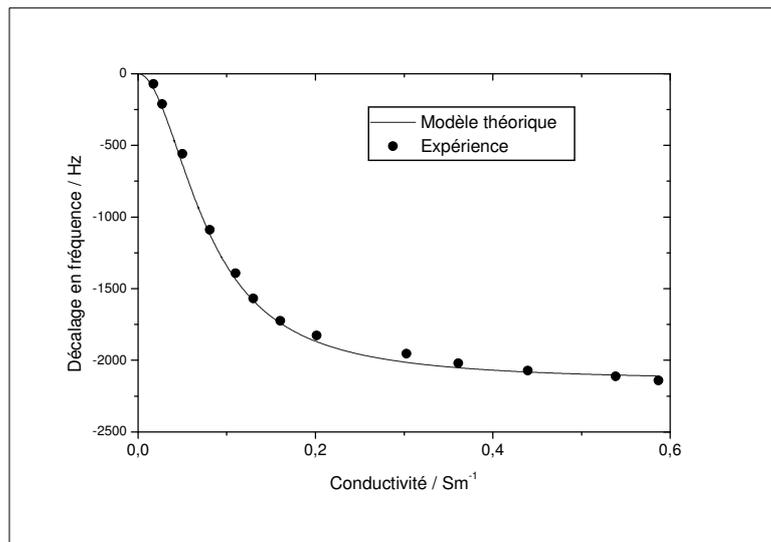


Figure II-13 : Fréquence parallèle du quartz en présence d'électrolyte : comparaison entre l'expérience et la simulation basée sur le modèle de Josse, après ajustement de  $l_s$  (extrait de Shana et Josse<sup>54</sup>).

Dans cette partie, nous venons de présenter le modèle général proposé par Josse. Dans la partie suivante, nous allons montrer comment nous avons dû le modifier pour expliquer certains résultats particuliers.

#### 4.1.2 Montage du quartz avec un joint torique

Le modèle précédent montre que l'augmentation de la conductivité de la solution provoque une diminution de la fréquence de la microbalance. Il existe cependant certaines configurations expérimentales pour lesquelles le résultat est inversé. En particulier, quand le quartz est monté avec un joint torique de diamètre intérieur égal à l'électrode centrale (Figure II-14.a), la fréquence augmente en même temps que la conductivité de la solution. A l'origine, cette inversion de l'effet est apparue surprenante, voire inexplicable, mais nous avons constaté qu'en adaptant le modèle précédent, il était possible d'en trouver une explication satisfaisante. En effet, la présence du joint torique immergé empêche manifestement le rebouclage des lignes de champ, tel qu'il est présenté dans la Figure II-10. Il existe cependant d'autres chemins pour le passage du courant entre les électrodes supérieure et inférieure, en particulier les éléments de support du quartz et la cellule elle-même. Ceux-ci sont constitués de matériaux comme le plexiglas, dont la conductivité est faible mais non nulle, et nous proposons l'hypothèse que le courant de fuite majoritaire s'effectue dans ces éléments extérieurs. Dans ce cas, la nouvelle modélisation consiste en un circuit équivalent composé de la jonction en série de deux circuits, constitués chacun d'une résistance et d'une capacité en parallèle (Figure II-14.b).

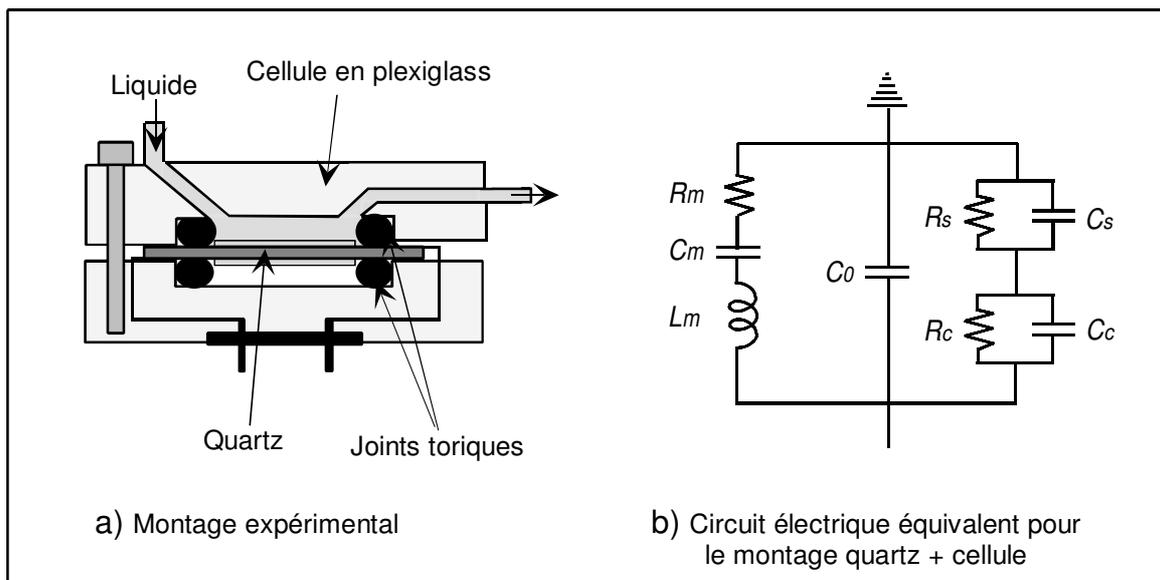


Figure II-14 : Montage d'un quartz avec joints toriques en mini-cellule à circulation.

L'électrolyte reste toujours modélisé par les éléments  $R_s$  et  $C_s$ . L'ensemble support plus cellule est modélisé par les deux éléments  $R_c$  et  $C_c$ . Le calcul, en Annexe 2.5, évalue la dépendance de la capacité globale du circuit additionnel suivant la valeur des quatre composants. Le résultat principal est que si  $C_s$  est supérieur à  $C_c$ , ce qui est toujours le cas pour un montage de microbalance, il existe une valeur maximale de  $R_c$ , en dessous de laquelle la capacité globale additionnelle décroît quand la conductivité de l'électrolyte augmente. Autrement dit, si la résistance des éléments de support  $R_c$  n'est pas trop grande, la fréquence de la microbalance augmente en même temps que la conductivité de l'électrolyte. Ce modèle reste pour l'instant une hypothèse, qui demande à être validée par la mesure des conductivités des éléments de la cellule, puis par la simulation numérique de la géométrie des lignes de courant.

L'effet décrit par ce modèle est plus faible que celui décrit par le modèle général de Josse. Dans les montages classiques, sans joint torique, pour lesquels la face supérieure du quartz est totalement immergée, les deux effets se superposent, mais l'effet inverse, présentement décrit, est plus petit et masqué par l'effet principal. En principe, la suppression complète de l'influence de la conductivité de la solution passe donc par l'utilisation de matériaux de cellule parfaitement isolants. De façon concrète, le bruit de fond d'une expérience de microbalance est de quelques Hertz, et l'abaissement de l'effet de la conductivité à ce niveau de bruit ne nous semble pas un objectif réalisable.

#### 4.1.3 Limites du modèle du circuit équivalent additionnel

Le modèle de Josse et la variante que nous venons d'exposer, décrivent de façon claire la variation de capacité parallèle totale du quartz en fonction de la conductivité. Cette capacité

agit directement sur la fréquence parallèle du quartz,  $f_p$ , et donc sur la fréquence de la microbalance qui évolue comme la fréquence parallèle. Ces modèles apparaissent donc tout à fait adaptés pour expliquer le comportement du quartz utilisé comme microbalance.

Il reste cependant un point inexpliqué dans ces modèles, c'est qu'ils s'appuient sur deux circuits équivalents, décrits Figure II-12 et Figure II-14, qui ne sont pas confirmés par les mesures d'admittance électro-acoustique. De façon précise, il existe trois paramètres qui évoluent en fonction de la conductivité, alors que les deux modèles précités prévoient qu'ils soient constant : la fréquence série, la résistance motionnelle et l'angle de rotation de la branche motionnelle. L'invariance de la fréquence série à partir du modèle de Josse a été démontrée par Lee *et al.*<sup>61</sup>, qui prévoit même que cette fréquence soit la seule, parmi les 6 fréquences caractéristiques du quartz, à être insensible à la conductivité. La variation de résistance motionnelle a été citée par Rodahl<sup>53</sup>, et celui-ci suggère qu'elle est due à la chute ohmique dans l'électrolyte, c'est-à-dire à la résistance  $R_s$  (circuit Figure II-12). Cette résistance est pourtant en parallèle de la branche motionnelle, et tous les ajustements de paramètres effectués en mesure d'admittance montrent que les deux résistances, motionnelle et parallèle, ne peuvent pas être confondues et ont une origine différente ( *cf.* § II.2.6). Nous avons donc estimé que le seul ajout d'un circuit en parallèle du circuit initial *BVD*, comme proposé par Josse, devait être complété par une prise en compte de l'effet piézoélectrique induit par la conductivité.

### 4.1.4 Prise en compte du résonateur lié à la patte de connexion

La partie du quartz, traversée par les lignes de champ venant de l'électrolyte, est précédemment modélisée par une capacité statique  $C_q$  qui n'intègre pas la nature piézoélectrique du matériau (Figure II-12). Or cette partie, située au-dessus de la patte de connexion de la face inférieure, se comporte comme un résonateur piézoélectrique soumis à une excitation dont le déplacement mécanique se combine avec celui du résonateur principal. Par rapport au circuit équivalent du modèle précédent, il faut ajouter une partie motionnelle en parallèle de  $C_q$  telle qu'indiquée dans la Figure II-15.

L'effet piézoélectrique additionnel sur la patte d'électrode n'est en général pas réellement contesté par les différents auteurs ayant traité du sujet. Rodahl<sup>53</sup> estime que cet effet est possible mais minime, voire inexistant, et Josse<sup>54</sup> l'assimile à l'effet électrique statique de la capacité  $C_q$ . Cet effet est souvent qualifié d'acousto-électrique, même si la signification de ce terme ne semble pas identique chez tous les auteurs.

Pour décrire le comportement de ce nouveau modèle, il est indispensable d'utiliser les équations piézoélectriques, car la continuité mécanique entre les différentes zones ne peut pas être simulée par un schéma électrique. Aussi, le schéma de la Figure II-15 ne décrit pas le circuit équivalent final mais montre seulement les différents éléments pris en compte dans

l'étude du problème avec, en particulier, sous la forme d'une double flèche, le couplage mécanique entre la vibration principale du quartz et celle induite par la conductivité.

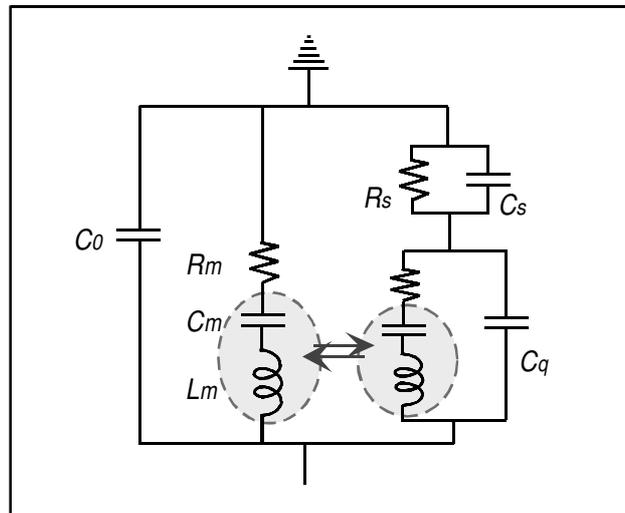


Figure II-15 : Description schématique de l'interaction piézoélectrique entre l'électrode centrale et la patte de connexion.

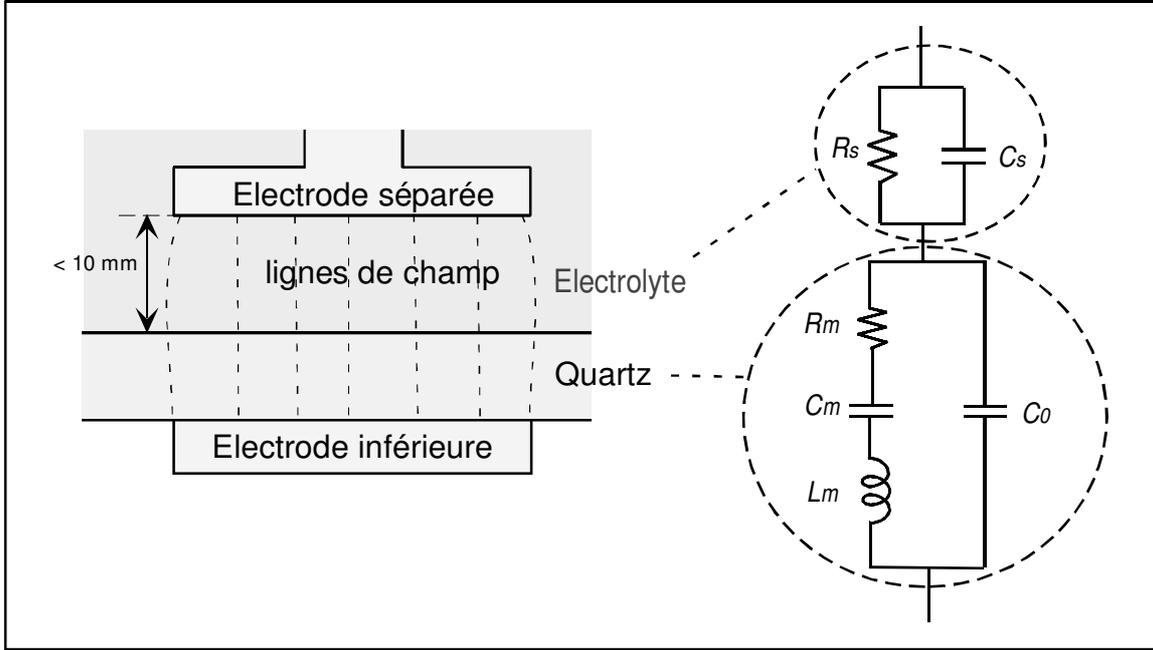
La démarche générale retenue dans cette étude s'appuie sur l'approche proposée par Tiersten, qui consiste à déterminer les modes propres de vibration du quartz soumis à des conditions aux limites particulières, dans notre cas la présence d'un électrolyte. Le raisonnement se développe alors en trois étapes successives, de la même façon que dans l'étude du piégeage d'énergie décrit paragraphe I.7.2. La première partie est donc l'étude des modes de vibration d'un quartz de dimension infinie au contact d'un électrolyte. La deuxième partie reprend l'étude du piégeage d'énergie en considérant que la face supérieure du quartz est au contact d'un électrolyte. Nous rappelons que le quartz est alors infini, avec une électrode supérieure rectangulaire de largeur finie et de longueur infinie et une électrode inférieure infinie. La troisième étape consiste à réduire la taille des électrodes à une dimension finie en adjoignant des pattes de connexion afin de parvenir à une estimation de l'influence de l'électrolyte sur un quartz réel.

## 4.2 Etude du quartz infini au contact d'un électrolyte

### 4.2.1 Rappel du modèle proposé par Dazhong *et al.*

Le quartz à électrode séparée est un montage particulier, où l'électrode d'excitation supérieure n'est pas au contact direct du quartz mais à une distance de quelques millimètres (Figure II-16). Ce montage a été particulièrement étudié par Dazhong *et al.*<sup>62</sup>, qui estime qu'il permet d'obtenir une très grande sensibilité dans les mesures de conductivité, permittivité, densité et viscosité du liquide<sup>63,64</sup>. La face supérieure du quartz et l'électrode séparée sont immergées

dans une solution conductrice, qui assure le transport du courant d'excitation du quartz. Ce montage ne pose pas de problème théorique particulier car il est simulé simplement par le circuit électrique équivalent indiqué à droite de la Figure II-16.



*Figure II-16 : Schéma du montage d'un quartz à électrode séparée et circuit électrique équivalent de l'ensemble quartz+solution..*

La solution est donc caractérisée par sa résistance  $R_s$ , ou sa conductance  $G_s = 1/R_s$ , et sa capacité  $C_s$ . Son admittance électrique s'écrit :  $Y_s = G_s + jC_s\omega$

La dimension horizontale du quartz est toujours considérée comme infinie. Les lignes de champ dans la solution étant presque parallèles, cette approximation est justifiée. Le circuit équivalent est donc composé d'une partie motionnelle avec les trois éléments habituels : résistance  $R_m$ , capacité  $C_m$ , et inductance  $L_m$ , et une partie statique en parallèle contenant la seule capacité  $C_0$ .

L'impédance de la partie motionnelle,  $Z_m$ , s'écrit :  $Z_m = R_m + j\left(L_m\omega - \frac{1}{C_m\omega}\right)$ , l'admittance motionnelle  $Y_m$  étant son inverse :  $Y_m = 1/Z_m$ .

L'admittance du quartz,  $Y_q$ , s'écrit :  $Y_q = Y_m + jC_0\omega$ , et l'admittance totale du montage,  $Y$ , apparaît immédiatement sous la forme :

$$Y = \frac{1}{1/Y_s + 1/Y_q} = \frac{Y_s Y_q}{Y_s + Y_q} \quad (242)$$

De cette relation, Dazhong aboutit à la formulation suivante pour l'impédance du montage :

$$Z = R + \frac{NX_0}{M^2 + N^2} + j\left(\frac{MX_0}{M^2 + N^2} - X_0 - X_s\right) \quad (243)$$

avec :  $R = G_s / (G_s^2 + C_s^2 \omega^2)$ ,  $X_s = C_s \omega / (G_s^2 + C_s^2 \omega^2)$ ,  $X_0 = 1/C_0 \omega$ ,  $N = R_m C_0 \omega$ ,  
 $M = 1 + C_0/C_m - L_m C_0 \omega^2$ .

Les fréquences  $f_1$  et  $f_2$  annulant la phase de  $Y$  (équation (242)), ou de  $Z$  (équation (243)), sont données par :

$$f_1 = f_0 \left[ 1 + \frac{C_m}{2C_0} \left( 1 - \frac{1}{P} + 2PN^2 \right) \right], \quad f_2 = f_0 \left[ 1 + \frac{C_m}{2C_0} (1 - PN^2) \right] \quad (244)$$

avec :  $f_0 = \frac{1}{2\pi \sqrt{C_m L_m}}$  et  $P = 1 + C_0 \omega X_s$

Le coefficient  $1/P$  évolue, en fonction des paramètres électriques de la solution, de façon beaucoup plus forte que le coefficient  $PN^2$ . La plus petite des solutions,  $f_1$ , proche de la fréquence série, se trouve donc beaucoup plus sensible aux paramètres électriques de la solution que la seconde,  $f_2$ , proche de la fréquence parallèle (244). En intégrant le montage dans une microbalance du type série, Dazhong obtient donc un capteur des paramètres électriques de la solution, ce qui était son objectif initial. Comme validation de son approche, il vérifie la similitude entre les prévisions théoriques et les résultats expérimentaux, pour les courbes de sensibilité de  $f_1$  vis-à-vis de la conductivité et de la permittivité de la solution<sup>63</sup>. A l'inverse des microbalances de type série, celles de type parallèle, comme la microbalance mise au point au laboratoire UPR15, n'obtiennent, avec ce montage à électrode séparée, qu'une très faible sensibilité de  $f_2$  aux variations des paramètres électriques de la solution.

Les relations théoriques obtenues par Dazhong sont assez lourdes et ne relient pas de façon directe les paramètres physiques aux éléments du circuit équivalent. Pour l'étude de notre problème, qui concerne l'influence de la conductivité sur la patte de connexion, la formulation obtenue par ce modèle nous semble trop complexe. En nous inspirant de la méthode proposée par Tiersten, nous avons donc appliqué l'analyse des modes propres de vibration, qui aboutit à des résultats équivalents à ce modèle, mais sous une écriture plus adaptée à l'étude du circuit équivalent. Dans la partie suivante, nous allons donc en montrer les résultats obtenus.

#### **4.2.2 Etude des modes propres de vibration pour le quartz à électrode séparée**

La permittivité du vide, la constante diélectrique de la solution et la conductivité de la solution sont notées respectivement  $\epsilon_0, \epsilon_r, \sigma_s$ . Nous reprenons la définition de la permittivité complexe de la solution,  $\bar{\epsilon}$  telle que citée par Kondoh et Shiokawa<sup>59</sup> :

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_0 \epsilon_r - j \sigma_s / \omega \quad (245)$$

Nous choisissons, dans un premier temps, une origine arbitraire pour le potentiel, noté  $\varphi$ .

Pour l'étude des conditions électriques dans la solution, nous choisissons un sens positif pour les lignes de courant allant du quartz vers l'électrode supérieure, c'est-à-dire du point **A** au point **B** dans la Figure II-17. La coordonnée curviligne le long de la ligne de champ est notée

$n_c$ . L'électrode supérieure immergée est à un potentiel, au point **B**, noté  $\phi_{ei}$ , et l'interface solution-quartz est à un potentiel, au point **A**, noté  $\phi_{qs}$ .

Il existe une longueur  $l_s$  telle que :  $\frac{\phi_{ei} - \phi_{qs}}{l_s} = \left( \frac{\partial \phi}{\partial n_c} \right)_{(point\ A\ de\ la\ solution)}$

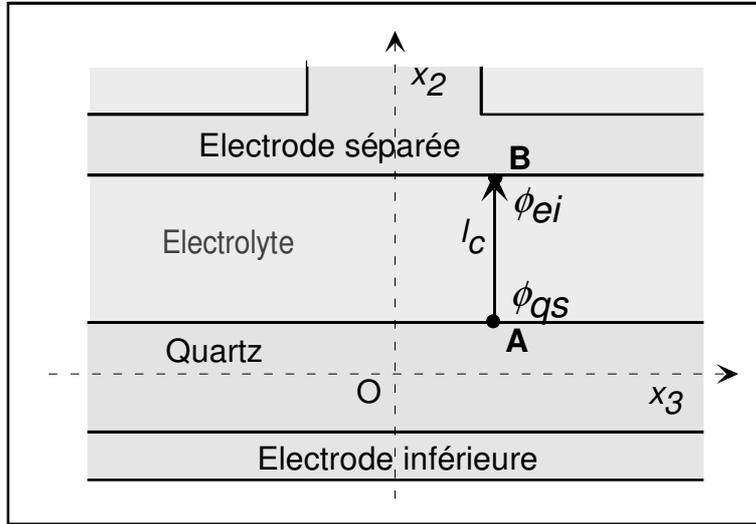


Figure II-17 : Paramétrage du quartz et de la solution pour le montage à électrode séparée.

Dans notre hypothèse de quartz infini,  $l_s$  est égale à la longueur de la ligne de champ à l'intérieur de la solution  $l_c$ , telle qu'indiquée Figure II-17. Dans la réalité expérimentale, les deux longueurs,  $l_s$  et  $l_c$ , sont légèrement différentes car le champ électrique n'est pas rigoureusement uniforme entre le quartz et l'électrode séparée.

Le déplacement électrique,  $D_{2s}$ , au point **A** de la solution, et donc à l'interface avec le quartz, s'écrit :

$$D_{2s} = -\frac{\bar{\epsilon}}{l_s} (\phi_{ei} - \phi_{qs}) \quad (246)$$

Le paramétrage de la solution étant effectué, celui du quartz fait intervenir les équations classiques de comportement. Le système de coordonnées choisi est le même que celui utilisé dans l'étude générale du paragraphe I.6.2 :

$$c_{66}u_{,22} + e_{26}\phi_{,22} + \rho\omega^2u = 0 \quad (247)$$

$$D_2 = e_{26}u_{,2} - \epsilon_{22}\phi_{,2} \quad (248)$$

$$\text{div}(D_2) = 0 \Rightarrow D_2 = Cste$$

Les deux conditions aux limites mécaniques, en  $x_2 = \pm h$ , restent celles déjà utilisées :

$$c_{66}u_{,2} + e_{26}\phi_{,2} \mp 2\rho'h'\omega^2u = 0 \quad (249)$$

Au point **A** de la solution, de coordonnée  $x_2 = +h$  dans le quartz, la loi de Gauss fournit une condition aux limites électrique. Il est à noter que la définition de la conductivité complexe,

donnée par la relation (245), permet d'intégrer la charge électrique surfacique dans le déplacement électrique de la solution,  $D_{2s}$ . La condition aux limites en **A** s'écrit donc :

$$\text{en } x_2 = +h : D_2 - D_{2s} = 0 \quad (250)$$

De la forme des équations (247),(248) et (249) il apparaît que la solution est antisymétrique en  $x_2$  pour  $u$ , et symétrique en  $x_2$  pour  $\varphi_2$ . Cette dernière condition est en particulier remplie si le potentiel  $\varphi$  est antisymétrique, ce qui nous incite à fixer l'origine des potentiels au point  $O$ .

Nous introduisons donc la dernière condition aux limites :

$$\text{en } x_2 = 0 : \varphi = 0 \quad (251)$$

Dans le quartz, le potentiel en  $x_2 = +h$  est noté  $\varphi_h$ , et, de par l'antisymétrie, il a pour valeur  $-\varphi_h$  en  $x_2 = -h$ . Au point **A**, le potentiel  $\varphi_{qs}$  est égal à  $\varphi_h$ . Le potentiel d'excitation entre les deux électrodes étant désigné par  $V$ , l'expression du potentiel  $\varphi_{ei}$ , au point **B**, s'obtient également en fonction de  $V$  et de  $\varphi_h$ . En effet :

$$V = \varphi_{ei} - \varphi_{qs} = \varphi_{ei} - (-\varphi_h) \Rightarrow \varphi_{ei} = V - \varphi_h$$

En tenant compte de ces relations et de l'équation (246), l'équation (250) s'écrit :

$$\text{en } x_2 = +h : D_2 = -\frac{\bar{\epsilon}}{l_s}(V - 2\varphi) \quad (252)$$

Avec cette condition aux limites, le problème se réduit aux seules inconnues de potentiel et de déplacement mécanique à l'intérieur du quartz. Suivant la méthode de Tiersten, un changement de variable particulier permet d'obtenir simplement les modes propres de vibration (Annexe 2.4.1). Le résultat fait intervenir un coefficient  $\bar{\gamma}$ , lié aux caractéristiques électriques de la solution, et défini par :

$$\bar{\gamma} = \frac{2\bar{\epsilon}h}{\epsilon_{22}l_s}$$

De ce coefficient  $\bar{\gamma}$  est déduit un second coefficient  $\bar{\gamma}_0$ , par :  $\bar{\gamma}_0 = \frac{\bar{\gamma}}{1 + \bar{\gamma}}$

La solution des pulsations propres complexes, notée  $\bar{\omega}_{en}$ , s'écrit alors :

$$\bar{\omega}_{en} = \frac{n\pi}{2h} \left( \frac{\bar{c}_{66}}{\rho} \right)^{1/2} \left( 1 - \frac{4K_{26}^2}{n^2\pi^2} \bar{\gamma}_0 - M_d \right) \quad (253)$$

Le paramètre  $\bar{\gamma}$  s'exprime en fonction des éléments constitutifs du circuit équivalent. En prenant  $l_s$  constante pour tous les points de l'électrode,  $\bar{\gamma}$  s'écrit :

$$\bar{\gamma} = \frac{2\bar{\epsilon}h}{\epsilon_{22}l_s} = \frac{j\bar{\epsilon}S_q\omega}{l_s} \frac{2h}{j\epsilon_{22}S_q\omega}$$

$j\bar{\epsilon}S_q\omega/l_s$  est l'admittance de la solution. Elle est notée  $Y_s$  et s'écrit aussi :

$$Y_s = G_s + jC_s\omega,$$

où  $G_s$  et  $C_s$  sont la conductance et la capacité de la solution.

$j\epsilon_{22}S_q\omega/2h$  est l'admittance statique du quartz,  $Y_0$ , qui est noté aussi  $jC_0\omega$ , avec :

$$C_0 = \epsilon_{22}S_q/2h \quad (254)$$

Les expressions de  $\bar{\gamma}$  et  $\bar{\gamma}_0$  deviennent immédiatement :

$$\bar{\gamma} = \frac{Y_s}{Y_0}, \quad \bar{\gamma}_0 = \frac{\bar{\gamma}}{1 + \bar{\gamma}} = \frac{Y_s}{Y_s + Y_0} \quad (255)$$

En assimilant le quartz à sa seule partie statique,  $\bar{\gamma}_0$  apparaît donc comme la fonction de transfert entre le potentiel aux bornes du quartz et le potentiel d'excitation aux électrodes (Figure II-18).

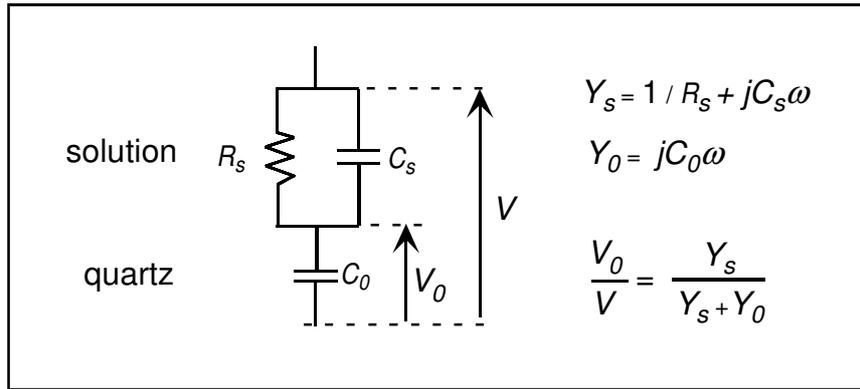


Figure II-18 : Fonction de transfert quartz / potentiel d'électrodes, dans le montage à électrode séparée.

Quand  $l_s$  tend vers 0,  $\bar{\gamma}$  tend vers l'infini, et  $\bar{\gamma}_0$  tend vers 1. La pulsation, désignée par  $\bar{\omega}_{sn}$ , est égale à celle (141) calculée pour le quartz infini ayant deux électrodes au contact :

$$\bar{\omega}_{sn} = \frac{n\pi}{2h} \left( \frac{\bar{c}_{66}}{\rho} \right)^{1/2} \left( 1 - \frac{4K_{26}^2}{n^2\pi^2} - M_d \right) \quad (256)$$

Si l'électrode est décollée du quartz, alors  $l_s$  est non nulle et l'admittance de la solution prend une valeur finie. En désignant par  $\Delta\bar{\omega}_{sn} = \bar{\omega}_{en} - \bar{\omega}_{sn}$ , la différence de pulsation due à la conductivité de la solution, on obtient, en soustrayant (256) de (253), et à l'ordre zéro :

$$\frac{\Delta\bar{\omega}_{sn}}{\bar{\omega}_{sn}} \approx \frac{4K_{26}^2}{n^2\pi^2(1 + \bar{\gamma})} = \frac{C_m}{2C_0(1 + \bar{\gamma})} \quad (257)$$

Le domaine de variation du module de  $\bar{\gamma}_0$  se situe entre  $C_s/(C_s + C_0)$ , pour une solution isolante, et 1 pour une solution parfaitement conductrice.

Le développement de  $\bar{\gamma}_0$  donne : 
$$\bar{\gamma}_0 = \frac{G_s^2 + C_s(C_s + C_0)\omega^2 - jG_sC_0\omega}{G_s^2 + (C_s + C_0)^2\omega^2} \quad (258)$$

En désignant  $G_s$  par la lettre  $x$ , les parties réelle et imaginaire de  $\bar{\gamma}_0$  s'écrivent sous la forme :  $\text{Re}(\bar{\gamma}_0) = \frac{x^2 + b}{x^2 + a^2}$ ,  $\text{Im}(\bar{\gamma}_0) = \frac{cx}{x^2 + a^2}$ .  $x = a$  apparaît immédiatement comme une valeur

caractéristique pour les deux fonctions car c'est le point d'inflexion de la partie réelle et l'extremum de la partie imaginaire. La valeur correspondante de la conductance, notée  $G_{sc}$ , est définie par :

$$G_{sc} = (C_s + C_0) \omega \quad (259)$$

La partie réelle de (253) permet d'obtenir la relation entre l'inductance et les capacités du circuit équivalent. En ne prenant que la partie réelle de  $\bar{\omega}_{en}$ , notée  $\omega_{en}$ , l'équation (253) donne la relation suivante, analogue de la relation (234) :

$$L_m \omega_{en}^2 = \frac{1}{C_m} + \frac{1}{C_0} \operatorname{Re} \left( \frac{1}{1 + \bar{\gamma}} \right) \quad (260)$$

qui s'écrit avec les éléments du circuit équivalent :

$$L_m \omega_{en}^2 = \frac{1}{C_m} + \frac{(C_s + C_0) \omega^2}{G_s^2 + (C_s + C_0)^2 \omega^2}$$

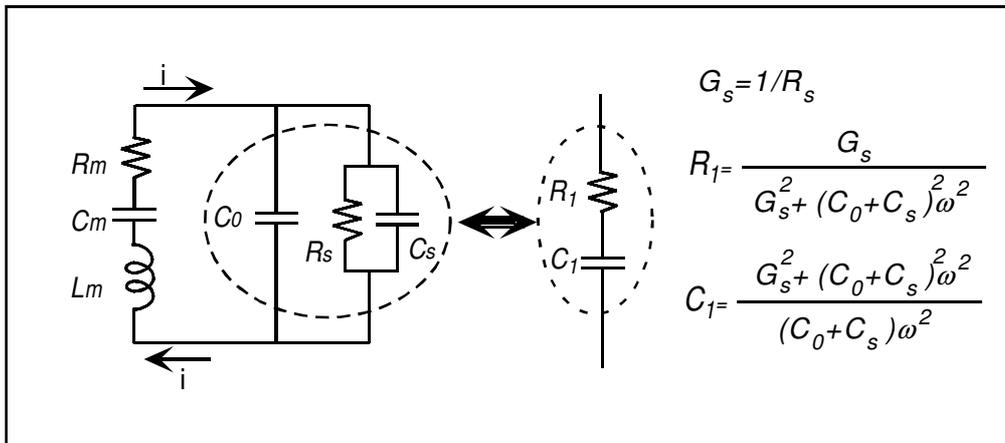
ou :

$$L_m \omega_{en}^2 = \frac{1}{C_m} + \frac{1}{C_2}, \text{ avec } C_2 = \frac{G_s^2 + (C_s + C_0)^2 \omega^2}{(C_s + C_0) \omega^2} \quad (261)$$

La pulsation  $\omega_{en}$  est donc celle du circuit ayant les deux capacités  $C_m$  et  $C_2$  en série.

Il est montré, dans la Figure II-19, que la connexion en parallèle de  $R_s, C_s$ , et de la capacité statique  $C_0$  peut être mise sous la forme d'un branchement en série d'une résistance  $R_1$  et d'une capacité  $C_1$ .

La capacité  $C_1$  est égale à  $C_2$ , ce qui montre que l'expression (261) donne la pulsation d'un circuit ayant en série la capacité  $C_m$  et les trois éléments  $R_s, C_s$  et  $C_0$  en parallèle. Ce résultat est logique, car la fréquence propre est calculée pour un potentiel d'excitation nul, ce qui est formellement équivalent au montage indiqué Figure II-19.



*Figure II-19 : Circuit électrique équivalent, pour la pulsation propre d'un quartz au contact d'un électrolyte.*

Le même raisonnement s'applique pour la partie imaginaire de (256). Le facteur de qualité  $Q$  s'obtient à partir de (253) et s'écrit :

$$\frac{1}{Q} = -\text{Im}(M_d) - \text{Im}(\bar{\gamma}_0) \frac{8K_{26}^2}{n^2\pi^2}. \quad (262)$$

De (258) et sachant que :  $R_m C_m \omega = 1/Q$ , la résistance motionnelle additionnelle  $R_{me}$ , due à l'électrolyte, vaut :

$$R_{me} = -\frac{1}{C_m \omega} \text{Im}(\bar{\gamma}_0) \frac{8K_{26}^2}{n^2\pi^2} = \frac{G_s}{G_s^2 + (C_s + C_0)^2 \omega^2}$$

La résistance additionnelle  $R_{me}$  est bien égale à  $R_1$ , calculée pour le circuit de la Figure II-19.

Le calcul de l'admittance du circuit se fait ensuite à partir de celui de l'amplitude du déplacement des modes forcés. Effectués en Annexe 2.4.2, ces calculs font intervenir un coefficient  $K_\varphi$  défini par :

$$K_\varphi = \frac{\bar{\gamma}}{1 + \bar{\gamma} + \bar{K}_r^2}, \text{ avec } \bar{K}_r^2 = K_{26}^2 / (1 - K_{26}^2 - M_d \hat{k}^2 h^2) \quad (263)$$

L'amplitude  $A_n$  s'exprime alors, à l'ordre zéro, sous la forme :

$$A_n = K_\varphi \frac{8h(-1)^{(n-1)/2}}{n^2\pi^2 (\bar{\omega}_n^2/\omega^2 - 1)} \frac{e_{26} (1 - K_{26}^2)}{c_{66} (1 - K_{26}^2 - M_d \hat{k}^2 h^2)} \frac{V}{2h}$$

Évalué pour  $\omega = \bar{\omega}_n$ , le coefficient  $\bar{\gamma}_0$  est noté  $\bar{\gamma}_{0n}$ . A l'ordre un, la formulation de l'admittance est :

$$Y = \bar{\gamma}_0 \frac{j\omega S_q \epsilon_{22}}{2h} \left[ 1 + \frac{8K_{26}^2 \bar{\gamma}_{0n}}{\pi^2 K_{12n}^e (1 - \omega^2/\bar{\omega}_n^2)} \right] \quad (264)$$

avec :  $K_{12n}^e = (1 - 12\bar{\gamma}_{0n} K_{26}^2/n^2\pi^2 - M_d - K_G)$ , et :  $K_G = \frac{C_m}{2C_0} \left[ \frac{G_s Y_0}{(Y_0 + Y_s)^2} \right]_{\omega_n}$  (265)

$\bar{\gamma}_0$  intervient comme coefficient multiplicateur de  $A_n$  et de  $Y$ , car le potentiel d'excitation réel du quartz est égal au potentiel entre électrodes multiplié par  $\bar{\gamma}_0$ . Comme le montage le laisse prévoir, la mise en série du quartz et de l'électrolyte agit donc sur le potentiel d'excitation comme un pont diviseur de tension de rapport  $\bar{\gamma}_0$ . Par ailleurs, dans les deux relations (253) et (264), le coefficient  $\bar{\gamma}_{0n}$  intervient en facteur de  $K_{26}^2$ . Le système est donc équivalent à celui constitué d'un quartz de coefficient de couplage  $(\bar{\gamma}_{0n} K_{26}^2)$ , excité par un potentiel  $(\bar{\gamma}_0 V)$ . Il existe cependant un terme additionnel  $K_G$ .

Afin de vérifier les résultats obtenus par l'approche des modes propres de vibration, il nous a paru utile de les confronter avec ceux obtenus par Dazhong, utilisant l'association de circuits équivalents (paragraphe II.4.2.1). Cependant, nous avons modifié la méthode de calcul comme nous le montrons dans la partie suivante.

4.2.2.1 *Equivalence avec le modèle de Dhazong*

L'objectif de cette partie est de reprendre l'approche proposée par Dazhong, mais avec l'objectif d'obtenir une formulation de l'admittance, et non pas de l'impédance. Pour cela, l'équation initiale reste la relation générale (242), donnant l'impédance totale du quartz et de l'électrolyte comme somme de l'impédance de la solution ajoutée à celle du quartz :

$$Y = \frac{Y_s Y_q}{Y_s + Y_q} \quad (266)$$

L'admittance du quartz  $Y_q$  est la somme d'une partie statique  $Y_0$ , et d'une partie motionnelle  $Y_m$ . Nous avons donc :  $Y_q = Y_0 + Y_m$ . De (266), nous déduisons :

$$Y = \frac{Y_s (Y_0 + Y_m)}{Y_s + Y_0 + Y_m} \quad (267)$$

Soit  $\bar{\omega}_{sn}$  la pulsation de résonance du quartz à l'air.  $Y_m$  s'écrit :

$$Y_m = \frac{j\omega}{L_m (\bar{\omega}_{sn}^2 - \omega^2)} \quad (268)$$

et, nous avons :  $Y_0 = jC_0\omega, \quad Y_s = jC_s\omega + G_s$  (269)

La suite détaillée du calcul est donné en Annexe 2.4.4. Le point principal de la démonstration est que, de l'équation (267), il apparaît une nouvelle pulsation  $\bar{\omega}_{en}$ , définie comme solution de l'équation :

$$\bar{\omega}_{en}^2 - j\bar{\omega}_{en} / \left[ L_m (Y_s^{en} + Y_0^{en}) \right] = \bar{\omega}_{sn}^2 \quad (270)$$

où  $Y_s^{en}$  et  $Y_0^{en}$  sont respectivement les valeurs de  $Y_s$  et  $Y_0$  (269) pour  $\omega = \bar{\omega}_{en}$ .

Les coefficients  $\bar{\gamma}_0, \bar{\gamma}_{0n}, K_G$ , s'introduisent ensuite naturellement, et l'admittance, donnée initialement par la relation (267), s'écrit finalement :

$$Y = \bar{\gamma}_0 \left[ Y_0' + \frac{\bar{\gamma}_{0n}}{\left[ 1 + (1 - \bar{\gamma}_{0n}) (4K_{26}^2 / n^2 \pi^2) - K_G \right]} \frac{j\omega}{L_m (\bar{\omega}_{en}^2 - \omega^2)} \right] \quad (271)$$

Nous n'avons pas déterminé rigoureusement l'expression analytique du terme de la partie statique,  $Y_0'$ . En effet, tous les harmoniques contribuent à ce terme, et la somme infinie résultante est délicate à estimer. Nous conserverons comme estimation que  $Y_0'$  est peu différente de  $Y_0$ .

L'intérêt des relations (270) et (271) est qu'elles sont équivalentes respectivement aux équations (253) et (264). Les deux approches, par les modes propres de vibration et par les circuits équivalents, donnent donc les mêmes solutions pour le problème du quartz au contact d'un électrolyte.

**4.2.3 Piégeage d'énergie pour un quartz au contact avec une solution conductrice**

Nous allons étudier maintenant le cas où le quartz est au contact d'une solution conductrice, mais avec une excitation électrique par deux électrodes classiques au contact. L'électrolyte n'agit plus alors que sur la zone non métallisée, dont le rôle normal est de piéger l'énergie. Dans une première analyse, nous étudierons le cas où l'électrode supérieure est de dimension infinie suivant l'axe  $x_1$  et de largeur  $2l$  suivant l'axe  $x_3$  et l'électrode inférieure est de dimension infinie dans les deux directions  $x_1$  et  $x_3$  (Figure II-20). La démarche est alors de reprendre le modèle du piégeage d'énergie en mettant, pour la zone non métallisée, les paramètres du résonateur avec électrolyte. Nous verrons qu'une partie du déphasage entre le déplacement mécanique et le potentiel d'excitation électrique, propre au résonateur avec électrolyte de la zone non métallisée, se transfère, par couplage mécanique, au résonateur final décrivant le quartz complet avec les deux zones.

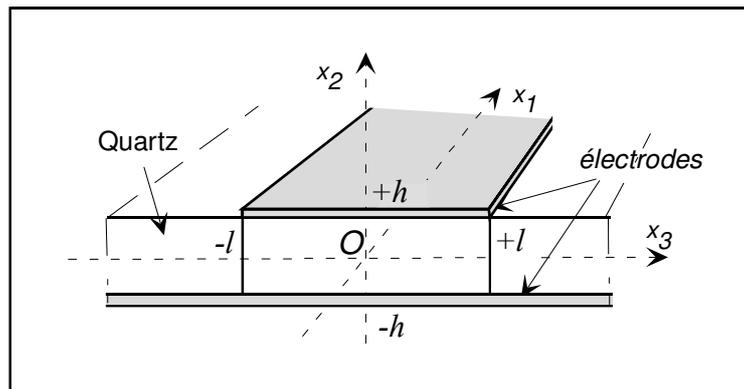


Figure II-20 : Quartz à électrodes rectangulaires dont l'électrode inférieure est infinie.

Dans le modèle précédent, la longueur  $l_s$  était considérée comme constante, car le quartz était face à l'électrode d'excitation au sein de l'électrolyte. La zone non métallisée étant, maintenant, dans le même plan que la zone métallisée, il est évident que  $l_s$  augmente du centre vers l'extérieur du quartz, ce qui augmente la phase et diminue le module du potentiel.

Le calcul rigoureux nécessite l'étude de la géométrie du champ électrique à l'intérieur de la solution, et l'intégration de l'effet résultant de l'électrolyte sur tous les points de la zone non métallisée. Par simplicité, nous continuerons d'utiliser les paramètres globaux  $G_s, C_s$  en conservant à l'esprit que l'effet calculé sera une approximation. La suite du calcul doit donc être vue comme une étude qualitative de l'influence de la conductivité sur le fonctionnement du quartz, et non comme un calcul précis de l'amplitude des phénomènes mis en jeu.

#### 4.2.4 Fréquence propre de vibration

On se retrouve dans la situation du piégeage d'énergie, avec un couplage mécanique entre deux zones de fréquences propres différentes. La fréquence propre de la partie centrale métallisée est donnée par :

$$f_{ce} = \frac{1}{4h} \left( \frac{\bar{c}_{66}}{\rho} \right)^{1/2} \left( 1 - \frac{4K_{26}^2}{\pi^2} - M_d^e \right)$$

La fréquence propre de la partie externe non métallisée est obtenue à partir de (253) :

$$\bar{f}_{ci} = \frac{1}{4h} \left( \frac{\bar{c}_{66}}{\rho} \right)^{1/2} \left( 1 - \frac{4K_{26}^2}{\pi^2} \bar{\gamma}_0 - M_d^i \right)$$

où  $\bar{\gamma}_0$  est donné par (258).

La fréquence propre de vibration fondamentale globale du quartz avec électrolyte est alors donnée par la solution en  $\bar{f}$  de l'équation de couplage :

$$\boxed{\tan \left[ \frac{\pi l}{2h} \left( \frac{c_{66}}{c_{55}} \right)^{1/2} \left( \frac{\bar{f}^2}{f_{ce}^2} - 1 \right)^{1/2} \right]} = \frac{f_{ce}}{\bar{f}_{ci}} \left( \frac{\bar{f}_{ci}^2 - \bar{f}^2}{\bar{f}^2 - f_{ce}^2} \right)^{1/2} \quad (272)$$

Les parties réelle et imaginaire de  $\bar{f}$  sont donc fonction de la conductance  $G_s$ . Le maximum de la partie imaginaire de  $\bar{f}$ , et le point d'inflexion de la partie réelle de  $\bar{f}$ , sont obtenus pour une même valeur caractéristique de la conductance, que l'on désigne par  $G_{sf}$ . La valeur de  $G_{sf}$  est inférieure à  $G_{sc}$ , conductance caractéristique de  $\bar{\gamma}_0$  (259).

#### 4.2.5 Amplitude du déplacement et admittance du quartz

En reprenant le modèle du piégeage d'énergie,  $u^e$  désigne l'amplitude du déplacement dans la zone métallisée et  $u^i$  celui de la zone non métallisée. Des équations générales, il se déduit :

$$\begin{aligned} \sum_n \sum_v (\omega^2 - \omega_{nv}^2) u_{nv}^e &= -\omega^2 K^e x_2 \\ \sum_n \sum_v (\omega^2 - \omega_{nv}^2) u_{nv}^i &= -\omega^2 K_\phi K^i x_2 \end{aligned} \quad (273)$$

$$\text{en } x_2 = \pm h : \sum_n \sum_v (\omega^2 - \omega_{nv}^2) u_{nv}^e = 0$$

$$\sum_n \sum_v (\omega^2 - \omega_{nv}^2) u_{nv}^i = 0$$

$K^e$  et  $K^i$  sont les valeurs particulières du coefficient  $K$  pour chacune des zones.

L'équation (273) se présente sous une forme modifiée par rapport au modèle classique. Elle indique que la zone non métallisée subit une excitation électrique due à l'électrolyte. La détermination de l'amplitude doit tenir compte de la nouvelle forme de l'équation (273). Le calcul est effectué en Annexe 2.4.2, ainsi que celui de l'admittance totale du quartz.

L'amplitude totale  $Y$  se décompose en une contribution due à la zone métallisée  $Y_e$  et une autre due à la zone non métallisée  $Y_i$  :

$$Y = Y_i + Y_e \quad (274)$$

avec :

$$Y_i = \frac{j\omega 2L_a \varepsilon_{22}}{2h} \left[ l_i K_\varphi (1 + \hat{K}_{26}^2) + \frac{4\hat{K}_{26}^2 L_q \bar{\gamma}_0 \cos(\xi_{nv}^e l)}{(\omega_{nv}^2 / \omega^2 - 1) \xi_{nv}^i L_{nv}} \right]$$

$$Y_e = \frac{j\omega 2L_a \varepsilon_{22}}{2h} \left[ l(1 + \hat{K}_{26}^2) + \frac{4\hat{K}_{26}^2 L_q \sin(\xi_{nv}^e l)}{(\omega_{nv}^2 / \omega^2 - 1) \xi_{nv}^e L_{nv}} \right]$$

où :

$$L_q = \frac{\sin(\hat{k}_{nv}^e h) \sin(\xi_{nv}^e l)}{\hat{k}_{nv}^e{}^2 h^2 \xi_{nv}^e} + \frac{K_\varphi \sin(\hat{k}_{nv}^i h) \cos(\xi_{nv}^e l)}{\hat{k}_{nv}^i{}^2 h^2 \xi_{nv}^i}$$

Il est à noter que, pour la contribution  $Y_i$  de la partie métallisée, et à la différence de l'admittance du quartz à électrodes séparées (264), le coefficient  $\bar{\gamma}_0$  n'intervient pas comme coefficient multiplicateur principal. En effet, dans (264), il était lié à l'amplitude de la vibration qui se trouve ici imposée par la partie métallisée. Par la relation (272), il existe cependant une influence, faible mais non négligeable, de  $\bar{\gamma}_0$  sur l'amplitude de vibration.

La définition explicite de l'admittance  $Y$  permet d'évaluer l'influence de la conductivité sur les différents paramètres du circuit équivalent. La partie motionnelle de l'admittance,  $Y_m$ , est

celle qui fait intervenir le terme  $\frac{1}{(\omega_{nv}^2 / \omega^2 - 1)}$ . Elle s'écrit donc :

$$Y_m = \frac{j\omega 2L_a \varepsilon_{22}}{2h} \frac{4\hat{K}_{26}^2 L_q \sin(\xi_{nv}^e l)}{(\omega_{nv}^2 / \omega^2 - 1) L_{nv} \xi_{nv}^e} \left[ 1 + \bar{\gamma}_0 \frac{\xi_{nv}^e}{\xi_{nv}^i \tan(\xi_{nv}^e l)} \right] \quad (275)$$

A l'ordre zéro,  $\sin(\xi_{nv}^e l) / \xi_{nv}^e$  est une constante. La partie dépendante de la conductivité dans la relation (275) est désigné par le paramètre  $\gamma_T$ , défini par :

$$\gamma_T = L_q \left[ 1 + \bar{\gamma}_0 \frac{\xi_{nv}^e}{\xi_{nv}^i \tan(\xi_{nv}^e l)} \right]$$

Pour un circuit équivalent classique dont la partie motionnelle est soumise à une rotation d'angle  $\alpha$ , l'admittance motionnelle,  $Y'_m$ , s'écrit :

$$Y'_m = \frac{jC_m \omega e^{j\alpha}}{(\omega_n^2 / \omega^2 - 1)} \quad (276)$$

Les deux admittances  $Y_m$  et  $Y'_m$  peuvent s'identifier et l'évolution de  $C_m e^{j\alpha}$  en fonction de la conductivité est donc identique à celle de  $\gamma_T$ .

De l'équation (165) (§ I.7.2), il apparaît : 
$$\frac{\xi_{nv}^e}{\xi_{nv}^i \tan(\xi_{nv}^e l)} = \left( \frac{\xi_{nv}^e}{\xi_{nv}^i} \right)^2 = K_\xi. \quad (277)$$

$L_q$  s'écrit alors :  $L_q = \frac{4}{n^2 \pi^2} (1 + \bar{\gamma}_0 K_\xi)$ . Finalement,  $\gamma_T$  et  $C_m e^{j\alpha}$  varient en fonction de la conductivité comme le coefficient  $\bar{\gamma}_C$  défini par :

$$\bar{\gamma}_C = (1 + \bar{\gamma}_0 K_\xi)^2. \quad (278)$$

La capacité motionnelle  $C_m$  étant réelle, elle varie comme  $|\bar{\gamma}_C|$ , et l'angle de rotation de la partie motionnelle,  $\alpha$ , est égale à la phase de  $|\bar{\gamma}_C|$  :

$$\alpha = \arg(\bar{\gamma}_C). \quad (279)$$

A partir de (262) et, sachant que  $R_m = 1/(C_m \omega Q)$ , la dépendance de la résistance motionnelle en fonction de la conductivité est celle du paramètre  $\bar{\gamma}_R$ , défini par :

$$\bar{\gamma}_R = -\frac{1}{|\bar{\gamma}_C|} \left( \text{Im}(M_d) + \text{Im}(\bar{\gamma}_0) \frac{8K_{26}^2}{n^2 \pi^2} \right) \quad (280)$$

En conclusion, la conductivité de la solution a une influence sur tous les paramètres du circuit équivalent du quartz. La résistance motionnelle  $R_m$  et l'angle de rotation  $\alpha$  ont un extremum, car leur expression dépend principalement de la partie imaginaire de  $\bar{\gamma}_0$ . Les extrema de  $R_m$  et  $\alpha$  n'ont pas lieu pour la même valeur de conductivité. Les autres paramètres,  $L_m$  et  $C_m$ , ainsi que les deux fréquences série et parallèle ont un point d'inflexion pour d'autres valeurs particulière de la conductivité. Ces conductivités caractéristiques correspondant aux points d'inflexion et aux extrema sont différentes mais proches entre elles, et voisines de  $G_{sc} = (C_s + C_0) \omega$ . La conductivité  $G_{sc}$  apparaît donc, à l'observation visuelle des courbes, comme une conductivité caractéristique unique.

### 4.3 Quartz avec une électrode supérieure de taille limitée

Le modèle précédent concernait un quartz de dimension infinie suivant  $x_1$ , dont l'électrode inférieure était de dimension infinie dans les deux directions  $x_1$  et  $x_3$ . Dans cette partie, nous prenons un quartz réel de dimension finie, en nous limitant au cas le plus courant du quartz de forme circulaire, les deux électrodes étant elles-mêmes identiques et de forme circulaire. Une patte de connexion rectangulaire assure la connexion entre chaque électrode et le bord du quartz.

L'étude générale du comportement du quartz en trois dimensions est accessible analytiquement, sous réserve de restreindre le problème à des géométries et des modes de vibrations simples. Tiersten a montré que le mode de cisaillement d'épaisseur et les électrodes de formes circulaires permettaient cette résolution analytique. En conservant l'hypothèse que la dépendance en  $x_2$  de l'amplitude est beaucoup plus importante que les dépendances en  $x_1$  et en  $x_3$ , il a donné l'équation contrôlant la dépendance du déplacement :

$$Mn u_{1,11} + c_{55} u_{1,33} - \frac{n^2 \pi^2 c_{66}^*}{4h^2} u_1 + \rho \omega^2 u_1 = 0$$

$$f_{66} = \frac{1}{4h} \sqrt{\frac{c_{66}}{\rho}}, \quad k_e^2 = \frac{\pi^2}{4h^2} \frac{(f^2 - f_{ce}^2)}{f_{66}^2}, \quad k_i^2 = \frac{\pi^2}{4h^2} \frac{(f_{ci}^2 - f^2)}{f_{66}^2}$$

La solution analytique de cette équation est de la forme :

$$\tilde{u}_e^n = \sum_{m=0}^{\infty} C_m^n J_m(r k_e) \cos(m\theta)$$

$$\tilde{u}_i^n = \sum_{m=0}^{\infty} E_m^n K_m(r k_i) \cos(m\theta)$$

Nous allons maintenant montrer comment ces solutions peuvent s'appliquer, pour trois géométries de complexité croissante.

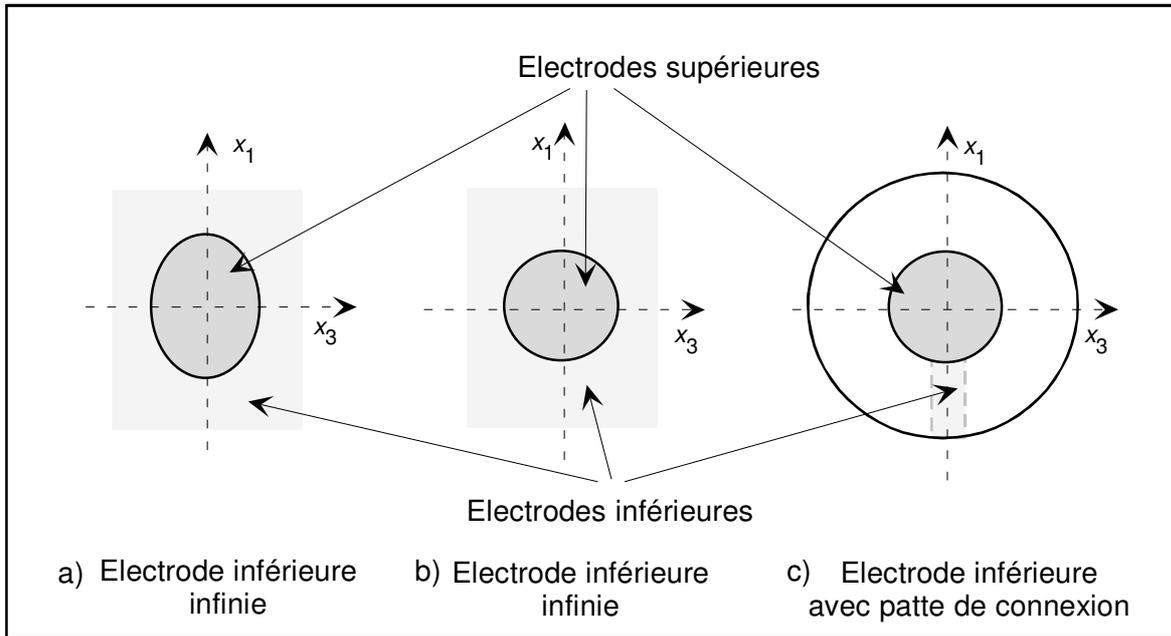


Figure II-21 : Géométries d'électrodes utilisées pour la modélisation numérique de l'influence de la conductivité.

• Si l'électrode supérieure est elliptique et l'électrode inférieure infinie (Figure II-21.a), les solutions s'écrivent simplement :

$$\tilde{u}_e^n = C^n J_0(r k_e), \quad \tilde{u}_i^n = E^n K_0(r k_i)$$

L'équation de couplage, analogue à (272), donnant la fréquence propre de vibration est alors :

$$\frac{k_i K_0'(k_i l)}{k_e J_0'(k_e l)} = \frac{K_0(k_i l)}{J_0(k_e l)} \quad (281)$$

Et les amplitudes obéissent à la relation de continuité :

$$C^n J_0(k_e l) - E^n K_0(k_i l) = 0$$

La relation (281) fournit des solutions voisines de celles de l'équation (272), obtenue pour un quartz de longueur infinie, car les fonctions de Bessel,  $J_0$  et  $K_0$ , sont assez proches des fonctions cosinus et exponentielle décroissante.

Le mode de calcul de l'amplitude de la vibration et de l'admittance est le même que pour le quartz à électrode infinie et l'admittance  $Y$  s'obtient comme la somme des deux contributions, l'une de la partie métallisée  $Y_e$ , et l'autre de la partie non métallisée  $Y_i$  :

$$Y = Y_i + Y_e$$

La formulation analytique rigoureuse de l'admittance est délicate à obtenir, car elle fait intervenir des fonctions de Bessel complexes. Cependant, la fonction donnant l'amplitude étant proche de celle du problème à électrodes rectangulaires, les fonctions donnant l'admittance sont nécessairement proches dans les deux problèmes. La dépendance de l'admittance en fonction de la conductivité est donc voisine de celle indiquée à partir de l'équation (274).

- Pour une électrode supérieure circulaire et une électrode inférieure infinie (Figure II-21.b), l'équation de couplage est plus compliquée. Elle s'applique à tous les points frontières entre l'électrode centrale et la zone non métallisée :

$$\forall (r, \theta) \text{ sur la frontière : } \frac{k_i \sum_{m=0}^{\infty} E_m^n K'_m(r k_i) \cos(m\theta)}{k_e \sum_{m=0}^{\infty} C_m^n J'_m(r k_e) \cos(m\theta)} = \frac{\sum_{m=0}^{\infty} E_m^n K_m(r k_i) \cos(m\theta)}{\sum_{m=0}^{\infty} C_m^n J_m(r k_e) \cos(m\theta)} \quad (282)$$

La solution en  $f$  de cette équation (282) donne la fréquence propre de vibration du quartz avec électrode circulaire. Elle n'est accessible que par une modélisation numérique en calcul complexe. L'enchaînement des calculs entraînant une forte perte de précision, nous n'avons pas pu obtenir une solution stable dans les essais que nous avons effectués.

Le calcul de l'amplitude consiste à déterminer, jusqu'à un ordre raisonnable, les coefficients de la somme infinie, mais cela nécessite de connaître la fréquence propre de vibration. Si ces coefficients sont connus, l'admittance finale s'écrit comme combinaison linéaire des solutions du problème précédent avec électrode elliptique. La détermination de ces solutions et le calcul des coefficients de l'amplitude restent à établir.

- Pour les deux électrodes circulaires et une patte de connexion sur l'électrode inférieure (Figure II-20.c), il existe trois zones différentes ayant chacune une fréquence propre. Il existe alors trois frontières, chacune étant l'objet d'une condition aux limites du type de l'équation (282). La fréquence propre du quartz est la solution en  $f$  du système composé des trois relations. La résolution numérique de ce système présente cependant la même difficulté que pour l'électrode sans patte de connexion, et la solution n'a pu être obtenue.

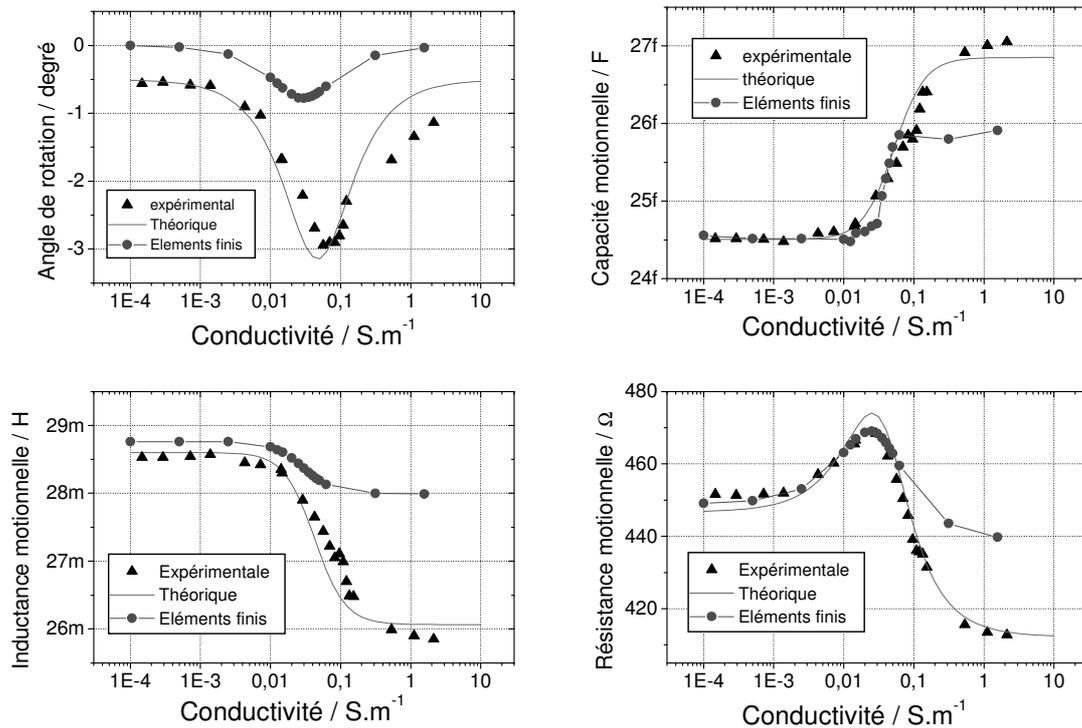
Une démarche approximative consiste à considérer que la longueur de contact entre la patte et l'électrode fait entre dix et quinze pour cent de la circonférence de l'électrode, et que ce pourcentage peut alors être retenu comme estimation du rapport entre l'amplitude des effets sur la patte et celle des effets sur une électrode infinie. En tout état de cause, nous pensons que

les effets sont qualitativement identiques et suivent les même évolutions dans les deux géométries, seule l'amplitude restant indéterminée.

**4.4 Comparaison des résultats expérimentaux, théoriques et modélisés par éléments finis**

Nous avons effectué des mesures d'admittance sur un quartz 6 MHz à électrodes circulaires dont le diamètre valait 5 mm pour l'électrode immergée et 6 mm pour l'électrode extérieure. Nous avons effectué une simulation en éléments finis sur un quartz de même géométrie. Puis, nous avons également effectué le calcul théorique pour un quartz avec une électrode immergée rectangulaire et une électrode inférieure infinie. L'amplitude obtenue dans ce calcul a été arbitrairement normalisée à l'amplitude obtenue expérimentalement, et seule est à retenir la forme de la courbe.

Les courbes théoriques ont été calculées sous Mathcad7 en utilisant les relations (278)(279) (280), donnant respectivement la capacité motionnelle, l'angle de déphasage et la résistance motionnelle. La fréquence de résonance a été calculée par la relation (272).

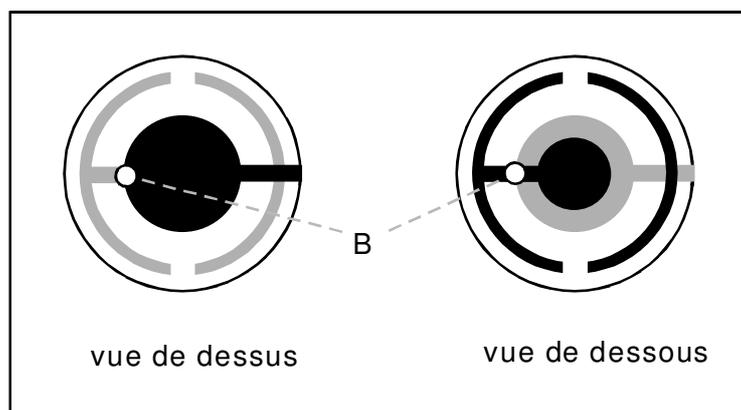


*Figure II-22 : Influence de la conductivité sur la résistance motionnelle, la capacité motionnelle, l'inductance motionnelle et l'angle de rotation du circuit motionnel. Résultats comparés des expériences, de la modélisation par éléments finis et de la simulation sous Mathcad.*

Bien que légèrement décalées, les courbes expérimentales et théoriques sont très voisines. La forme et le sens de variation des courbes sont identiques pour les deux types de tracés. Les valeurs caractéristiques de la conductivité donnant les maxima et les points d'inflexion sont très proches. Pour les quatre paramètres tracés, les éléments finis donnent des amplitudes inférieures aux valeurs expérimentales pour des configurations a priori identiques. Il est probable que la finesse du maillage joue un rôle sur le résultat obtenu. L'accroissement du nombre de nœuds reste cependant coûteux en temps de calcul et en place mémoire. Nous retenons cependant que la forme des courbes est concordante avec celles obtenues lors les expériences et que les valeurs des conductivités caractéristiques sont également très proches des valeurs expérimentales. A l'origine de cette étude, ce sont d'ailleurs ces similitudes qui nous ont convaincus que les mesures expérimentales reflétaient bien le comportement du quartz et n'étaient pas un artefact dû au montage.

#### **4.5 Cas particulier du quartz ayant une grande électrode immergée**

Nous montrons, Figure II-22, un modèle particulier de montage des électrodes sur le quartz. La partie principale des deux électrodes est un disque. Le disque immergé est plus grand que celui à l'air libre. Chacun des deux disques est relié à une patte de connexion très fine assurant l'amenée de courant. Pour l'électrode inférieure, un demi-anneau, très proche de la frontière du quartz, est utilisé comme collecteur du courant en provenance du support.



*Figure II-23 : Quartz à électrodes dissymétriques dont la grande électrode est immergée.*

L'effet de la conductivité de l'électrolyte sur ce type de quartz est différent de celui sur un quartz classique. Le demi-anneau ajoute une capacité parallèle importante, mais il est très éloigné de la partie centrale, ce qui réduit le couplage piézoélectrique entre les deux zones. Il y a donc une augmentation de la capacité parallèle et une baisse de la fréquence parallèle quand la conductivité augmente. Par contre, la conductivité influe très peu sur la résistance

motionnelle, la capacité motionnelle et la fréquence série. Il existe une petite variation de ces éléments qui est due à l'effet acoustoélectrique sur la patte de connexion. Cet effet est faible car il est atténué par la zone intermédiaire entre les deux disques, qui est insensible à la conductivité mais participe en partie au piégeage d'énergie. L'onde parvenant au point de jonction, noté B, est donc très atténuée et le couplage entre la patte de connexion et la zone centrale est, lui aussi, très réduit. Il est à noter que l'effet acoustoélectrique sur le demi-anneau extérieur augmente la perte d'énergie globale, qui se traduit par une diminution de la précision des mesures et une plus grande dispersion de celles-ci.

Pour ce type de quartz, l'influence de la conductivité sur les paramètres de la branche motionnelle du quartz est donc très faible. Rodahl<sup>53</sup>, qui estime que la conductivité n'influe pas sur la fréquence série du quartz, a précisément réalisé ses expériences avec ce quartz à électrodes dissymétriques. Sa conclusion n'est pas donc erronée, mais est limitée à ce type de quartz de géométrie particulière. L'amplitude de l'excitation piézoélectrique par l'électrolyte de la partie non métallisée du quartz dépend donc principalement de la géométrie des électrodes.

#### **4.6 Conclusion de l'étude de l'influence de la conductivité de la solution sur la réponse de la microbalance**

La variation de conductivité de la solution au contact d'un quartz modifie la réponse de la microbalance. L'origine de ce phénomène est la modification de la géométrie des lignes de champ autour de l'électrode immergée du quartz, induisant une variation de la capacité parallèle du quartz. Si la majorité des lignes de champ atteint la patte de connexion inférieure, la variation de capacité est positive. Si les lignes de champ passent par les éléments de la cellule, la variation de capacité peut alors être négative ou positive suivant les propriétés électriques du matériau de la cellule. La fréquence microbalance évoluant en sens inverse de la capacité parallèle, la variation de fréquence provoquée par l'augmentation de la conductivité est en général négative, mais peut être positive si l'électrolyte ne recouvre que la zone centrale du quartz.

La variation, au cours des expériences de conductivité, des différents éléments du circuit équivalent ne nous paraît explicable que par la prise en compte de la réponse piézoélectrique de la zone du quartz en regard de la patte de connexion inférieure. Même si le calcul théorique que nous avons développé ne prévoit que des évolutions qualitatives, celles-ci ont une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux. Ce modèle, et les simulations numériques par éléments finis, prévoient en particulier la diminution de l'inductance motionnelle, un maximum de la résistance motionnelle et la diminution de la fréquence série. Par ailleurs, l'ajustement correct des éléments du circuit équivalent impose l'existence d'un angle de rotation de la partie motionnelle, qui est prévu par notre modèle. Pour ces quatre paramètres, la forme et les points caractéristiques des courbes calculées correspondent avec ceux des

courbes expérimentales. L'amplitude des variations est plus délicate à prévoir et dépend fortement de la géométrie des électrodes sur le quartz.

Comme la variation de température ou celle du produit viscosité-densité de la solution, la variation de conductivité est un paramètre à ne pas négliger dans l'interprétation des résultats de microbalance. Cette influence est mal connue et mérite d'être rappelée. Par ailleurs, pour obtenir des résultats numériques plus précis, nous pensons qu'il est préférable d'améliorer la simulation numérique du comportement piézoélectrique du quartz plutôt que d'affiner la recherche des modifications de propriété de la couche liquide au contact du quartz.

***SECONDE PARTIE : ADAPTATION DE LA MICROBALANCE A  
L'ETUDE DES DEPOTS INDUITS PAR EFFET THERMIQUE***



## **CHAPITRE III : MISE AU POINT D'UNE MICROBALANCE À QUARTZ CHAUFFÉ**

### **1. Généralités sur l'entartrage**

L'objectif du travail effectué dans cette partie est de contribuer à l'étude de l'entartrage. A l'instar de la corrosion dont l'impact économique se chiffre en dizaine de milliards de dollars, l'entartrage est un phénomène courant dont les conséquences peuvent être cependant très néfastes. Les industriels confrontés au problème ont ainsi l'obligation de mettre au point des stratégies précises et rigoureuses pour en réduire les effets tels que l'obstruction des canalisations, la corrosion induite et le surpoids engendré par le dépôt. Le lieu privilégié de l'entartrage industriel est la paroi interne des échangeurs thermiques des réacteurs chimiques ou des centrales électriques, thermiques ou nucléaires. Le phénomène est également la préoccupation des fournisseurs de chauffe-eaux domestiques. Si les connaissances dans le domaine ont progressé depuis plusieurs décennies, la compréhension des mécanismes de formation reste encore partielle et l'optimisation des méthodes de prévention peut être encore améliorée.

Le tartre est défini comme étant un dépôt adhérent sur une paroi, provoqué par la précipitation de sels préalablement dissous dans l'eau. Cette précipitation est généralement provoquée par une diminution de la solubilité d'une ou de plusieurs espèces, mais elle peut être due seulement à l'état de surface de la paroi. Les paramètres influant sur la solubilité sont le pH, la température, et la concentration en gaz carbonique dissous. La solution contenant les sels entartrants a généralement la propriété de pouvoir passer en état de sursaturation, c'est-à-dire dans un état où les lois d'équilibre thermodynamique des solutions ne sont pas respectées. Cette caractéristique a pour conséquence que l'entartrage est le plus souvent un phénomène de rupture d'état métastable, ce qui a toujours rendu son étude particulièrement délicate. Le principal sel constitutif du tartre est le carbonate de calcium, de formule  $\text{CaCO}_3$ , et il a précisément cette caractéristique de pouvoir se maintenir dissocié dans des solutions sursaturées. La majorité des études sur le tartre porte sur la précipitation de  $\text{CaCO}_3$ , seul en solution ou accompagné d'autres ions tels que ceux effectivement rencontrés en condition naturelle, comme dans le cas de l'étude de l'entartrage en eau de mer où les solutions contiennent 30 g/l de NaCl. Quand le carbonate de calcium est le seul sel dissous, la solution est dite « carboniquement pure », et c'est le type de solution que nous avons utilisée dans

notre étude. En effet, notre objectif étant de mettre au point en laboratoire une nouvelle méthode d'entartrage par voie thermique, il est inutile de multiplier les paramètres et donc le nombre de variétés ioniques, dont la présence rend plus difficile l'interprétation des résultats.

### 1.1 Variétés cristallines du carbonate de calcium

Les trois variétés cristallines les plus courantes, toutes anhydres, sont la calcite, la vaterite et l'aragonite. Il existe par ailleurs des formes hydratées plus ou moins stables et des précurseurs intervenant de façon intermédiaire dans la phase de germination des autres variétés<sup>65</sup>.

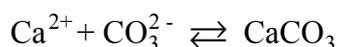
La calcite est la forme la plus stable et la plus fréquemment rencontrée dans la nature. Elle se présente sous forme de cristaux cubiques et cristallise dans le système 3m.

L'aragonite est la deuxième forme la plus stable et se forme de façon privilégiée aux températures supérieures à 60 °C. Elle se présente sous forme d'aiguilles allongées et cristallise dans une structure hexagonale. Elle est moins adhérente aux parois que la calcite.

La vaterite est une variété théoriquement métastable qui a la particularité de pouvoir se transformer en aragonite. Quand elle reste dans sa forme originale, elle peut se présenter sous des morphologies très différentes : lentilles, rose des sables, amande, volcan<sup>66,67</sup>... Elle cristallise dans un système hexagonal.

### 1.2 Equilibres calco-carboniques

Pour une eau contenant du carbonate de calcium dissous sans phase solide, il existe l'équilibre chimique suivant :

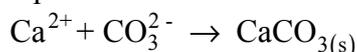


La loi d'action de masse indique qu'il existe une constante d'équilibre K telle que :

$$K = \frac{(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})}{(\text{CaCO}_3)}$$

où  $(\text{Ca}^{2+})$  désigne l'activité de l'espèce  $\text{Ca}^{2+}$ . La constante K est mal définie, car elle impose de mesurer la partie non dissociée du sel en solution.

La réaction intéressante est la précipitation du sel sous forme solide :



Cette réaction est régie par une constante de solubilité :

$$K_s = (\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-}) \quad (283)$$

La constante  $K_s$  est théoriquement plus facile à mesurer, car elle ne met en jeu que deux ions en solutions. Toutes les variétés cristallines possèdent leur propre constante  $K_s$ , ayant fait l'objet de très nombreuses évaluations. Dans les publications récentes, ce sont les relations proposées en 1982 par Plummer et Busenberg<sup>68</sup> qui sont le plus souvent citées. Leurs formulations pour les principales variétés cristallines sont les suivantes :

$$\text{Calcite : } K_s = 171,9065 + 0,077993 * T - 2839,319 / T - 71,595 * \log_{10}(T)$$

Aragonite :  $K_S=171,9773+0,077993*T-2903,293/T+71,595*\log_{10}(T)$

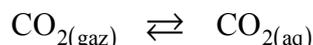
Vatérite :  $K_S=172,1295+0,077996*T-3074,688/T-71,595*\log_{10}(T)$

où T est la température absolue du cristal.

L'ion calcium est naturellement stable en solution. L'ion carbonate intervient, de son côté, dans une autre chaîne d'équilibres, nommés équilibres carboniques, issus de la dissolution du gaz carbonique de l'air.

### 1.3 Equilibres carboniques

La dissolution du gaz carbonique dans l'eau se fait suivant l'équilibre :



gouverné par la loi de Henry :

$$k_H = \frac{\text{CO}_{2(\text{aq})}}{P_p(\text{CO}_2)}$$

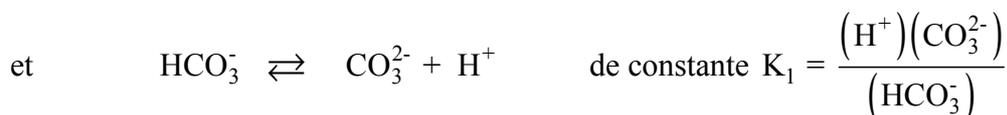
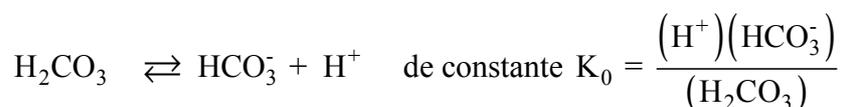
où  $k_H$  est une constante liée au gaz,  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  est la concentration en gaz dissous, et  $P_p(\text{CO}_2)$  est la pression partielle du gaz dans l'atmosphère. Il est à noter que cette loi est une loi d'interface gaz-liquide et que la concentration au sein de la solution dépend également de la cinétique de dissolution du gaz dans laquelle interviennent la diffusion et la convection.

Le  $\text{CO}_2$  dissous s'associe à l'eau pour former un acide faible :



$$\text{dont la constante est } K' = \frac{(\text{H}_2\text{CO}_3)}{(\text{CO}_{2(\text{aq})})}$$

$K'$  est donné par :  $\log(K') = -1.5$ , ce qui indique que seulement 3% du gaz est hydrolysé. L'acide  $\text{H}_2\text{CO}_3$  se dissocie deux fois suivant les deux équilibres suivants :



Il est habituel de regrouper les espèces neutres sous la forme  $\text{CO}_2$  libre :

$$(\text{CO}_{2(\text{libre})}) = (\text{CO}_{2(\text{aq})}) + (\text{H}_2\text{CO}_3)$$

Par cette écriture, il est possible de définir la réaction



dont la constante  $K_2 = \frac{(\text{H}^+)(\text{HCO}_3^-)}{(\text{CO}_2(\text{libre}))}$  s'écrit :  $K_2 = \frac{K_0}{1+1/K'}$

L'intérêt de faire intervenir le  $\text{CO}_2$  libre est de pouvoir raisonner avec la seule constante  $K_2$ . La détermination expérimentale de cette dernière est en effet plus simple à réaliser que celle des deux constantes  $K'$  et  $K_0$ .

### 1.3.1 Paramètres analytiques de l'eau

En plus des paramètres classiques, tel que le pH, une eau d'entartrage se caractérise par sa dureté, donnant la concentration en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  dissous. On appelle cette concentration le titre hydrotimétrique (TH) de la solution, et l'unité classiquement utilisée est le « degré français », égal à  $10^{-4}$  mole/l. Nous conserverons l'écriture de cette unité, qui est °F, et nous écrirons les degrés Fahrenheit en toutes lettres.

$$\text{TH} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$$

où  $[A]$  désigne la concentration de l'espèce A. D'autres caractéristiques de l'eau sont également définies telles que :

$$\text{Titre alcalimétrique ou TA} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

$$\text{Titre alcalimétrique complet ou TAC} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

$$\text{Titre acidimétrique} = [\text{H}^+]$$

$$\text{Titre acidimétrique complet} = [\text{H}^+] + [\text{CO}_2(\text{libre})]$$

De façon générale la concentration et l'activité d'une espèce sont reliées par le coefficient d'activité  $f$ , suivant la loi :  $(A) = f \cdot [A]$

Pour les solutions moyennement concentrées,  $f$  est une fonction de la charge ionique de la solution, notée  $I$ . Celle-ci est définie par :

$$I = 0,5 \sum_{\text{ions}} C_i z_i^2$$

avec :  $C_i$  = concentration de l'espèce  $i$ ,  $z_i$  = charge ionique de l'espèce  $i$ .

La relation de Debye-Hückel, modifiée par Davies<sup>69</sup>, donne la dépendance de  $f$  en fonction de  $I$  et de  $z_i$  :

$$f(I, z_i) = -0,5 z_i^2 \left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 I \right]$$

Comme déjà indiqué, les solutions carbonatées sont fréquemment en état de sursaturation, c'est-à-dire que la relation (283) n'est pas respectée, et il apparaît :  $(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-}) > K_s$ . Cette dernière inégalité se produit pour des pH supérieurs à un pH limite, désigné pH d'équilibre de la solution carbonatée.

## **1.4 Etat de l'art de l'étude de l'entartrage**

### **1.4.1 Présentation des méthodes d'entartrage**

L'étude de la précipitation du carbonate de calcium a donné lieu à une abondante littérature que nous allons sommairement résumer. Nous n'entrerons pas dans le détail de la distinction entre les travaux sur la précipitation hétérogène, qui a trait aux dépôts adhérents sur paroi, et ceux sur la précipitation homogène, qui concerne la précipitation au sein des solutions. Les deux phénomènes sont différents mais les explications sur les mécanismes mis en jeu restent en cours d'élaboration et les résultats obtenus apparaissent plutôt complémentaires qu'antinomiques. Deux types d'études peuvent être cependant distingués : celles en conditions naturelles et celles en laboratoire. Dans les conditions naturelles, le procédé de précipitation est l'élévation de température d'une paroi au contact de l'eau. Initialement, les expériences duraient plusieurs mois sans contrôle des paramètres, et avaient pour objet d'étudier après démontage les dépôts formés dans les canalisations d'échangeur thermique. Actuellement, avec la fabrication de prototypes de taille réduite, l'ajout d'appareillages in situ et la modification de la composition de l'eau circulante, ces expériences ne s'effectuent plus réellement dans des conditions naturelles, mais elles conservent un point commun essentiel qui est l'activation de l'entartrage par contact d'une eau froide avec une paroi chaude.

#### *(a) Méthodes de précipitation en volume*

Les études en laboratoire, quant à elles, s'appuient sur des méthodes de précipitation accélérée qui permettent de réduire à quelques heures la durée des expériences. Une des techniques classiquement utilisée à cette fin est l'élévation du pH de la solution, suivant la réaction :



Ainsi, Ledion<sup>70</sup> a développé la méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR), qui consiste à agiter la solution pour dégazer le CO<sub>2</sub>. Roques<sup>71</sup> provoque le dégazage par insufflation de gaz neutre. Gache<sup>65</sup> utilise la méthode du pH critique, en injectant une base telle que NaOH. Par ailleurs, il existe des méthodes n'agissant pas sur le pH, comme la précipitation accélérée par ensemencement, qui consiste à injecter des cristaux en suspension dans la solution pour multiplier la surface active de croissance cristalline. De même, la méthode de double décomposition s'effectue par simple mélange de deux solutions, l'une contenant du CaCl<sub>2</sub> et l'autre du NaHCO<sub>3</sub><sup>72,73</sup>.

Toutes ces méthodes provoquent une profonde modification des caractéristiques de la solution, induisant majoritairement une précipitation en volume mais parfois aussi un léger dépôt adhérent aux parois du récipient. Il apparaît alors une cohabitation des germinations homogène et hétérogène. Par ailleurs, ces méthodes ne sont pas explicitement des méthodes d'entartrage car elles ne forment pas des dépôts adhérents aux parois. Industriellement,

l'ensemencement est d'ailleurs utilisé dans la prévention de l'entartrage en participant à l'épuisement de la quantité d'ions en solutions.

#### (b) *Méthode d'entartrage par voie électrochimique*

Nous citons finalement la méthode d'entartrage électrochimique, développée par Ledion<sup>74</sup>, dans laquelle l'augmentation du pH est provoquée par la réduction de l'oxygène dissous<sup>75</sup>. Cette réaction de réduction s'écrit :



La précipitation du tartre se produit ensuite suivant la réaction (284). A 25°C, une eau en équilibre avec de l'air naturel (20% d'oxygène) contient 9 mg/l d'oxygène dissous. L'expérience est réalisée avec un contrôle de l'hydrodynamique de la solution, ce qui permet de travailler à la valeur limite du flux de diffusion de l'oxygène dans la solution. Par cette approche, la réaction (285) n'intervient plus dans la vitesse de croissance du dépôt, qui est alors gouvernée par l'hydrodynamique d'une part et le pourcentage de surface d'électrode non recouverte d'autre part. Ainsi, après 2 à 3 heures, la surface totalement entartrée finit par bloquer la réaction (285). La valeur typique du courant de réduction initial est un peu inférieure à 1 mA.cm<sup>-2</sup>, mais il est à noter que le blocage final n'est pas complet et qu'il reste toujours un courant de réduction résiduel, à travers les porosités du dépôt, de 10 µA.cm<sup>-2</sup> environ<sup>76</sup>.

La méthode électrochimique a l'avantage de produire un réel entartrage, avec un dépôt de tartre adhérent sur une paroi. De plus, elle n'impose qu'un très faible prélèvement de matière en solution, ce qui permet une recirculation du liquide.

L'intérêt de toutes les études en laboratoire est de pouvoir accumuler en peu de temps beaucoup d'informations sur les mécanismes élémentaires liés à la précipitation, dans des conditions physico-chimiques parfaitement contrôlées. Cependant, l'inconvénient reproché à ces méthodes, y compris l'électrochimique, est d'étudier une précipitation de nature différente de celle induite par effet thermique. Il reste donc à établir les différences et les similitudes entre l'entartrage naturel et celui de laboratoire, et c'est dans ce cadre que s'inscrit notre travail.

#### 1.4.2 *Méthodes d'analyse et d'investigation*

Il existe de nombreuses méthodes d'investigation, dont celles qui ne dépendent pas du procédé de précipitation. La plus commune est l'observation ex situ par microscope électronique à balayage (MEB). Les variétés cristallines du carbonate de calcium ont des structures très marquées, et il est ainsi possible d'étudier la taille et la disposition des cristaux ainsi que la répartition entre les variétés<sup>65,72,77-82</sup>. Poindessous a ainsi utilisé l'analyse numérique des images pour étudier les modèles de germination<sup>66</sup>.

Trois méthodes spectroscopiques peuvent être également utilisées, in situ ou ex situ : la spectroscopie Raman<sup>73,83</sup>, la diffraction des rayons X<sup>79,80,82</sup>, et l'analyse infrarouge<sup>73,84</sup>. Ces méthodes ont l'intérêt de différencier les variétés cristallines. In situ, elles renseignent sur les précurseurs et les variétés instables, la transition vaterite-aragonite étant un exemple caractéristique.

Parmi les méthodes limitées aux dépôts adhérents, il est intéressant de citer celle de l'impédance électrochimique. Gabrielli a ainsi étudié le tartre in situ, en parallèle aux expériences de dépôt par voie électrochimique<sup>85</sup>. Les informations originales obtenues portent sur l'épaisseur et la porosité du dépôt<sup>66,76</sup>. Il est également possible d'en déduire des mécanismes de croissance cristalline. Cette méthode a été également appliquée par Zidoune sur des dépôts obtenus par voie thermique<sup>81</sup>.

Grâce aux progrès de l'imagerie numérique, il est maintenant possible de suivre, in situ et en temps réel, l'évolution de la taille des dépôts avec des images de qualité voisine de celles du MEB. L'observation peut ainsi s'effectuer soit depuis le dessus du dépôt, comme dans le montage de Euvrard<sup>86,87</sup>, soit par l'arrière de la cellule, à travers l'électrode de travail transparente, comme dans le montage développé par Devos<sup>88,89</sup> au laboratoire UPR15. L'aire du dépôt est ainsi accessible, et le couplage avec une technique de mesure de masse permet de déduire la variation de l'épaisseur<sup>88</sup>. La richesse des informations obtenues par cette approche la rend prometteuse, mais également complexe et délicate à mettre au point.

La qualité du réseau cristallin de la calcite a permis à Yang de l'observer à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM)<sup>72</sup>. Cette approche est encore marginale, mais sans doute promise à un développement important.

La chronoampérométrie est une technique inhérente à la méthode électrochimique, et consiste à suivre au cours du temps l'évolution du courant de réduction de l'oxygène dissous<sup>66,75,76</sup>. Celui-ci est en effet corrélé au dépôt déjà présent, par l'aire accessible de l'électrode et l'épaisseur de la couche de diffusion.

Pour les expériences de précipitation en volume, la diminution du pH<sup>65,70,71,90</sup> et la diminution de la conductivité<sup>70</sup> sont les indicateurs essentiels de l'évolution de la réaction.

#### 1.4.2.1 Mesure de la masse déposée

Le point important dans les expériences est de pouvoir mesurer la masse de cristal précipitée. Si la précipitation est en volume, Andritsos et *al.*<sup>80</sup> et Duffau et *al.*<sup>90</sup> utilisent une mesure optique de la turbidité de la solution pour en déduire le volume des particules en suspension. Andritsos propose aussi une méthode par filtration d'un certain volume puis dosage ex situ du filtrat<sup>80</sup>. Duffau met également en œuvre un compteur optique de particules<sup>90</sup>, l'appareil pouvant être doublé pour fonctionner par différence.

Pour les dépôts adhérents, la méthode de pesée dépend essentiellement du procédé d'entartrage. Pour les dépôts thermiques, la méthode la plus classique, décrite par Hasson<sup>91</sup>, Yang<sup>72</sup> et Duffau<sup>90</sup>, utilise la mesure de variation de la conductance thermique de la

paroi. La paroi est composée de trois couches superposées : le tuyau, la couche limite d'eau et le tartre entre les deux. La mesure des températures de l'extérieur de la canalisation et de l'eau de circulation, en connaissant la puissance de chauffage, permet d'obtenir la résistance thermique de la paroi. Les éléments constants sont étalonnés au préalable, et la conductivité thermique du dépôt est mesurée après l'expérience, ce qui permet de reconstituer l'historique en temps réel de l'épaisseur du dépôt.

L'équipe d'Andritsos utilise aussi la méthode de prélèvement de coupons<sup>80</sup>, qui consiste à placer et à retirer régulièrement des fragments de parois, dont les dépôts sont ensuite dissous et dosés. La masse ainsi mesurée n'est qu'une moyenne sur plusieurs heures.

La microbalance est utilisée depuis une dizaine d'années dans les expériences d'entartrage par voie électrochimique<sup>75</sup>, où elle permet d'obtenir une mesure très précise en temps réel de la masse déposée. Elle détecte en particulier les premiers instants de la germination et elle peut être couplée avec les méthodes optique<sup>88,89</sup> et chronoampérométrie<sup>66</sup>. En principe, elle pourrait être utilisée dans les expériences de précipitation en volume pour mesurer la fraction adhérente, mais nous n'avons pas trouvé de publication concernant ce genre d'application. De la même façon l'application de la microbalance aux dépôts thermiques n'a pas encore été réalisée, ce qui justifie l'objectif de notre travail.

Nous citerons également la méthode originale proposée par Turner. Celui-ci introduit un isotope radioactif, le calcium 47, dans la solution, puis il déduit la masse déposée à partir de la mesure du rayonnement gamma<sup>92</sup>. Turner couple son procédé avec celui de mesure de résistance thermique, et il montre que, par densification du dépôt, la conductivité thermique globale de la paroi augmente au cours de l'expérience. L'approche utilisée par Turner remet sensiblement en cause la valeur absolue des résultats obtenus par la mesure de résistance thermique et elle explique en partie la divergence entre les prévisions théoriques et les résultats expérimentaux.

#### *1.4.2.2 Dosage des ions $Ca^{2+}$*

Pour la mesure de masse lors d'une précipitation en volume, il peut être utilisé un dosage des ions  $Ca^{2+}$  en solution, d'où se déduit le calcium cristallisé<sup>90</sup>. Avant d'utiliser un procédé de mesure de masse de dépôt, il faut le calibrer, et cela peut aussi s'effectuer par dosage<sup>76</sup>. Le dosage chimique des ions calcium est donc un outil très utile dans l'étude de l'entartrage. Les procédés classiques utilisent des intermédiaires de complexation tels que l'EDTA, le Noir Eriochrome T ou la murexide. Nous pouvons aussi rappeler la méthode de dosage à l'aide d'une électrode spécifique à membrane polymère. La méthode la plus précise reste cependant le spectromètre à flamme ou avec torche à plasma.

## **2. Présentation du sujet d'étude**

L'objectif du travail a été de reproduire en laboratoire les conditions d'entartrage thermique hétérogène, c'est-à-dire les dépôts obtenus sur la paroi chaude d'une canalisation dans

laquelle circule de l'eau froide. Il est nécessaire que le circuit d'eau soit ouvert ou semi-ouvert, pour être continuellement réalimenté en matériaux déposables, ce qui fait que les circuits fermés, comme ceux du «chauffage central», ne sont pas soumis à l'entartrage. L'eau de circulation étant à une température nettement plus basse que la paroi du tuyau, il est à noter qu'il existe toujours un très fort gradient thermique au voisinage de la paroi. Pour simuler cet entartrage en laboratoire, dans des conditions les plus voisines des conditions réelles, il est nécessaire de concevoir une cellule à circulation d'eau froide passant au contact d'un élément chaud intégrant une microbalance. Le quartz étant à la fois le lieu de dépôt et l'outil d'analyse de l'expérience, la seule approche réaliste est de chauffer le cristal lui-même. Pour maîtriser les conditions de chauffage, il est également nécessaire d'installer un capteur de température permettant le fonctionnement d'un système de régulation.

La cellule de dépôt utilisée est basée sur le montage qui a été développé au laboratoire UPR15 : une microbalance à quartz montée au fond d'une cellule à jet immergé. Nous commencerons par rappeler le principe de la cellule à jet avant de présenter la méthode de chauffage que nous avons développée ainsi que le type de capteur de température que nous avons mis au point. Nous décrirons ensuite le principe et la mise en œuvre de la régulation thermique puis nous montrerons les adaptations que nous avons apportées au support du quartz. La partie suivante portera sur le montage de la partie électrique du prototype, avec l'oscillateur, le chauffage ainsi que l'agencement général des différents éléments. Nous terminerons par la description du protocole expérimental et la discussion des premiers résultats obtenus en entartrage thermique.

### 3. Description de la cellule à jet

#### 3.1 Rappels généraux de dynamique des fluides et des transferts

Avant la description de la cellule, nous commençons par quelques rappels théoriques sur les phénomènes mis en jeu. L'intérêt est de montrer les fortes similitudes entre les équations de l'hydrodynamique, du transport de matière et du transfert de chaleur. Ces similitudes permettent souvent d'appliquer à un domaine les résultats obtenus dans un autre domaine.

Le transfert de chaleur par conduction est donné par la loi de Fourier :

$$\vec{J}_Q = -\lambda \overline{\text{grad}} T \quad (286)$$

où  $\vec{J}_Q$  est le flux de chaleur exprimé en  $\text{Jm}^{-2}\text{s}^{-1}$ , et  $\lambda$  est la conductivité thermique du matériau, exprimée en  $\text{Jm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

L'équation générale de conservation de la chaleur, tenant compte de la conduction et de la convection par le liquide, et en considérant  $\lambda$  et  $\rho$  indépendants de  $T$ , s'écrit :

$$\rho C_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \overline{\text{grad}} T \cdot \vec{v} \right) = \lambda \nabla^2 T \quad (287)$$

où  $C_p$  est la capacité calorifique du matériau à pression constante exprimée en  $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Il se déduit alors un coefficient  $a_T$ , appelé diffusivité thermique du matériau, défini par :

$$a_T = \lambda / (\rho C_p), \quad (\text{m}^2\text{s}^{-1})$$

La loi de Fick est la loi de diffusion d'une espèce en solution. Elle est équivalente, en transfert de matière, à la loi de Fourier en thermique, et s'exprime par :

$$\vec{J}_C = -D \overline{\text{grad}} C$$

où  $C$  est la concentration de l'espèce exprimée en mole.m<sup>-3</sup>,  $D$  est le coefficient de diffusion de cette espèce, exprimé en m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>, et  $\vec{J}_C$  est le flux de l'espèce, exprimé en mole.m<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>.

La loi de conservation de l'espèce s'écrit alors :

$$\rho \frac{\partial C}{\partial t} + \overline{\text{grad}} C \cdot \vec{v} = D \nabla^2 C \quad (288)$$

Les deux équations de conservation, (287) et (288), apparaissent donc sous une forme équivalente, et les coefficients  $a_T$  et  $D$ , exprimés en m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>, jouent un rôle analogue, respectivement pour  $T$  et  $C$ . Cette similitude montre que les solutions obtenues dans les configurations mêlant thermique et transport de matière, sont formellement identiques pour les deux types de problème. Cette situation de problème mixte est celle que nous avons rencontrée. Il est à noter que le transport de matière ne tient pas compte de la migration électrique, ce qui impose que l'espèce étudiée soit neutre ou que la migration soit négligeable. Il apparaît que les lois de conservation font intervenir la vitesse du liquide, soumise à la relation de Navier-Stokes :

$$\rho \left( \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \overline{\text{grad}} \vec{v} \cdot \vec{v} \right) = -\overline{\text{grad}} p + \eta \nabla^2 \vec{v} + \rho \vec{g} \quad (289)$$

La résolution des problèmes de diffusion-convection (287) et (288) passe donc toujours par celle du champ de vitesse (289). Celle-ci n'a pas de solution analytique générale, et chaque géométrie impose une étude particulière.

### 3.2 Hydrodynamique de la cellule à jet

La cellule à jet consiste en un cylindre d'environ 10 cm de hauteur et 10 cm de diamètre, alimenté par une buse centrale de 5 à 15 mm de diamètre, de hauteur variable. Un orifice en haut de la cellule permet l'évacuation du liquide qui en remplit complètement le volume interne, et la circulation du liquide en circuit fermé est assurée par une pompe externe. La Figure III-1 présente le plan d'une cellule à jet intégrée dans un montage expérimental. Nous rappelons les études de V. Bouet<sup>93</sup> et F. Baleras<sup>94</sup>, décrivant comment les équations générales précédentes s'appliquent à ce type de cellule. Nous utiliserons certains nombres adimensionnels dont les définitions sont rappelées en Annexe 3.1.

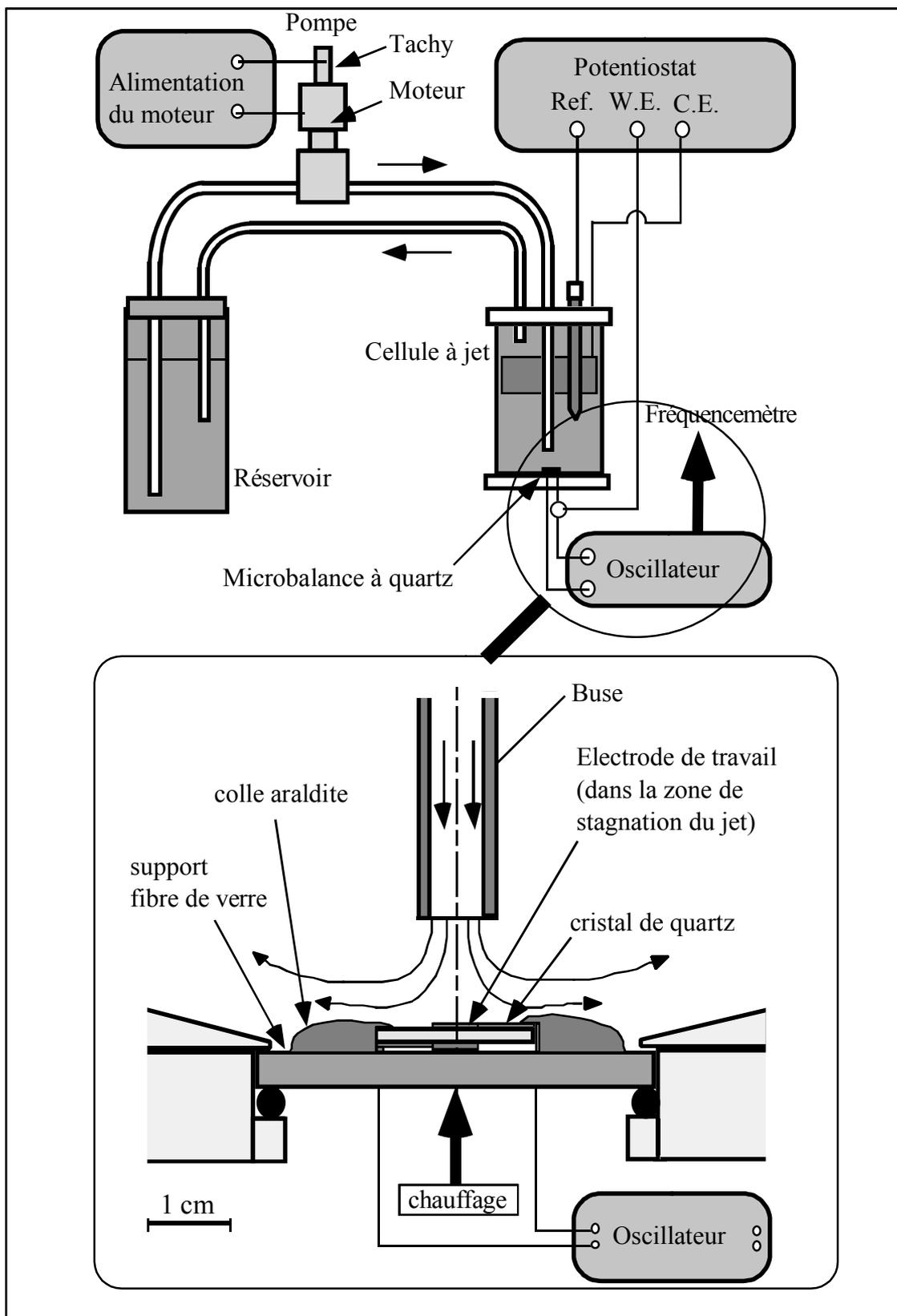


Figure III-1 : Schéma d'une cellule à jet

L'étude du champ de vitesse d'un jet bloqué par une paroi transversale a été réalisé par Frössling, en résolvant l'équation de Navier-Stokes en coordonnées cylindriques<sup>95</sup>. Il montre que les vitesses radiale,  $v_r$ , et verticale,  $v_z$ , s'écrivent sous la forme :

$$v_r = ar f'(z), \quad v_z = -2a f(z)$$

où  $f$  est une fonction intermédiaire inconnue, et  $a$  est un paramètre dépendant de la cellule.

L'auteur calcule ensuite numériquement l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique,  $\delta_h$ , pour laquelle la vitesse radiale  $v_r$  est supérieure à 0,99 de la vitesse à l'infini, et à partir de laquelle l'influence du fond de cellule peut être considérée comme négligeable. Il obtient :

$$\delta_h = 2,4\sqrt{\nu/a}$$

Pour un jet incident de diamètre fini, Schrader a montré que le calcul de Frössling restait encore valable dans une zone du fond de cellule, appelée zone de stagnation, d'un diamètre égal à 1,1 fois le diamètre du jet incident<sup>96</sup>. L'épaisseur de la couche limite hydrodynamique peut donc être considérée comme constante au dessus de cette zone. Plus à l'extérieur, apparaissent successivement une zone de transition puis une zone de paroi, cette dernière dépendant essentiellement des conditions aux limites radiales. Le profil de vitesse schématique est donné Figure III-2.

A partir des résultats hydrodynamiques précédents, Chin et Tsang ont calculé le transport de matière dans la zone de stagnation de la cellule à jet<sup>97</sup>. Ils négligent la diffusion radiale, et réduisent l'équation de diffusion-convection à la relation suivante :

$$v_z \frac{\partial C}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$$

Les auteurs introduisent dans cette équation le profil de vitesse  $v_z$  calculé par Frössling. En tenant compte de la concentration dans la solution,  $C_\infty$ , et de celle à la paroi,  $C_0$ , ils montrent que le flux de matière  $J_C$  peut s'écrire sous la forme :

$$J_C = k_c (C_0 - C_\infty) \quad (290)$$

où  $k_c$  est le coefficient de transfert de masse, dont se déduit le nombre de Sherwood, Sh, défini par  $Sh = k_c d D^{-1}$ . En notant l'élévation de la buse par  $H$ , et son diamètre par  $d$ , les auteurs proposent finalement la relation suivante pour Sh :

$$Sh = \alpha Re^{1/2} Sc^{1/3} g(Sc) f_g(H/d) \quad (291)$$

où  $\alpha$  est un paramètre dépendant de la géométrie de la cellule et du régime d'écoulement, laminaire ou turbulent.  $f_g$  est une fonction dépendant de la géométrie. Par ailleurs,  $g(Sc)$  est définie par :

$$g(Sc) = 1 - \frac{0,0845}{Sc^{1/3}} - \frac{0,0163}{Sc^{2/3}} + \dots \quad (292)$$

L'analyse effectuée par Chin et Tsang pour le transfert de matière s'étend au transfert de chaleur en remplaçant, dans les relations (291) et (292), le nombre de Schmidt par le nombre de Prandtl, et le nombre de Sherwood par le nombre de Nusselt. Dans leur calcul, les auteurs montrent que l'existence de la couche limite hydrodynamique induit celle d'une couche limite de diffusion, et c'est le fait que cette couche est d'épaisseur quasi uniforme qui est à l'origine du qualificatif d'« uniformément accessible », attribué à la zone de stagnation. Dans les montages en cellule à jet, l'électrode de travail est donc ensuite toujours conçue pour se situer entièrement dans cette zone de stagnation. L'épaisseur de la couche de diffusion étant désignée par  $\delta_C$ , l'équation (290) s'écrit aussi sous la forme :

$$J_C = D(C_0 - C_\infty) / \delta_C$$

De manière analogue, le flux thermique  $J_T$  s'écrit :  $J_T = \lambda(C_0 - C_\infty) / \delta_T$ . Des relations précédentes, il se déduit la relation suivante entre les épaisseurs des deux couches limites :

$$\frac{\delta_T}{\delta_C} = \left( \frac{Sc}{Pr} \right)^{1/3}$$

Dans l'eau, ce rapport vaut environ 10, ce qui montre que la couche de diffusion de matière est beaucoup plus mince que la couche de diffusion thermique.

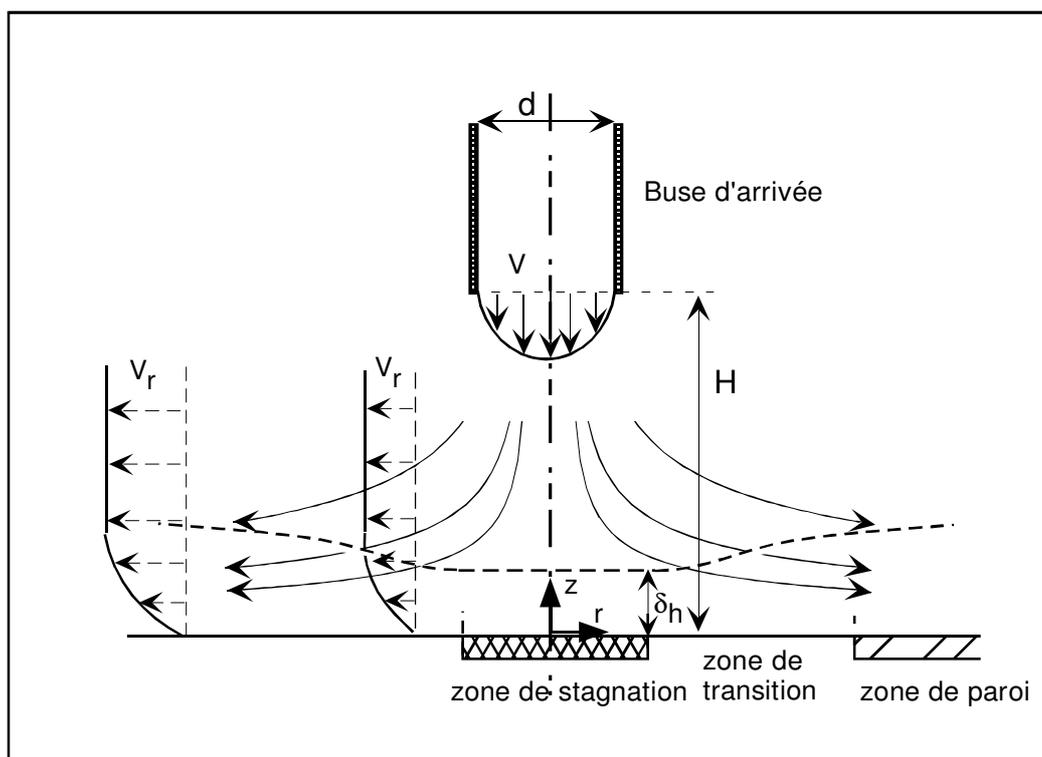


Figure III-2 : Schéma du profil de vitesse dans la cellule à jet.

La caractéristique d'accessibilité uniforme est également partagée par le montage à électrode tournante, dont la géométrie de cellule est plus simple que la cellule à jet. Cependant, pour une étude par microbalance, l'électrode tournante nécessite que l'ensemble contenant

l'oscillateur et le quartz soit monté sur un système en rotation. Ce type de montage est très délicat à réaliser, et à notre connaissance, le seul prototype actuellement opérationnel est celui développé par D.Landolt au laboratoire de métallurgie chimique de Lausanne <sup>56</sup>.

### **3.2.1 Alimentation en liquide de la cellule**

La pompe d'alimentation externe peut fournir un débit de 0,1 à 0,5 l/min en régime laminaire et jusqu'à 2 l/min. en régime turbulent. Pour simplifier les études, nous nous sommes toujours limités à des écoulements en régime laminaire. En effet, le régime turbulent est celui où les forces d'inertie ont plus d'influence que celles de viscosité et engendrent des tourbillons générateurs d'instabilités et de bruit de fond <sup>93</sup>. Par ailleurs, pour réduire au maximum les à-coups de débit et conserver une bonne stabilité du signal de fréquence, la pompe utilisée est du type "à engrenages".

L'objectif était donc d'améliorer ce montage en installant un système de chauffage dont le rôle est d'amener la surface du quartz à une certaine température afin de mesurer la vitesse de dépôt de tartre obtenu par voie thermique.

## **4. Essais préliminaires de chauffage et de la mesure de température**

### **4.1 Chauffage**

#### **4.1.1 Introduction**

Le point le plus sensible du montage est le chauffage du quartz, l'objectif étant de fournir une puissance importante sur l'électrode immergée de 5 millimètres de diamètre tout en perturbant au minimum l'oscillation du quartz. D'une façon générale, le transfert d'énergie thermique peut se faire par conduction ou rayonnement, et le travail préliminaire a donc consisté à essayer toutes les options utilisant l'un ou l'autre mode de propagation. Cependant, il a été nécessaire de tenir compte de certaines contraintes comme le prix du matériel, le temps et les compétences requises pour la mise au point. A titre d'exemple, le chauffage par laser, qui semble une option très séduisante par sa souplesse et sa précision, a été délaissé du fait de son prix élevé et de sa mise en œuvre jugée trop délicate. Une autre option attractive, le chauffage par courant de Foucault, a été écartée par précaution. Le procédé aurait consisté à placer un champ magnétique alternatif au voisinage du quartz, afin d'induire des courants dans les électrodes métalliques créant de la chaleur par effet Joule. Le risque de cette technique est que l'on fabrique involontairement un système antitartre. En effet, l'effet d'inhibition d'entartrage par les champs magnétiques sur les eaux en mouvement est utilisé couramment dans les appareils du commerce, et même si cet effet est mal expliqué, il risquait de modifier le résultat des expériences. Les essais de chauffage ont donc porté sur des méthodes «rustiques» et trois procédés ont finalement retenu notre attention : un filament incandescent extérieur, un fluide caloporteur et l'effet Joule dans l'électrode d'excitation non immergée.

### **4.1.2 Chauffage par filament incandescent**

Le principe de ce mode de chauffage est de porter à incandescence, par effet Joule, un filament électrique éloigné et de transférer sur le quartz l'énergie produite. Deux approches ont été adoptées selon que le filament est à longue ou à courte distance.

#### **4.1.2.1 Lampe à longue distance**

Le principe est de focaliser sur le quartz le rayonnement d'une lampe incandescente située à quelques dizaines de centimètres de la cellule. L'avantage de cette méthode est de séparer la partie chauffage et la partie cellule. Le montage est plus volumineux, mais les contraintes d'encombrement autour du quartz deviennent négligeables. Les essais ont porté sur des lampes halogènes du commerce de cinquante watts avec miroir de focalisation du faisceau. Le rendement thermique s'est en fait avéré insuffisant car une grande partie du rayonnement traversait le miroir et la focalisation était par ailleurs insuffisante. Pour éviter des pertes excessives, il était donc indispensable de resurfer les réflecteurs et d'adapter des lentilles entre la lampe et la cellule. Par ailleurs, il se posait un problème dû au fait que dans les conditions optimales de concentration de rayonnement, on obtient sur le quartz une image du filament de chauffage, ce qui engendre une répartition de température inhomogène à la surface de l'électrode. Il était donc également nécessaire d'ajouter un diffuseur dans le système optique. Il était prévu de faire ces améliorations dans le cadre d'essais poussés si aucun des essais préliminaires n'avait été concluant. Cela n'a pas été le cas et cette option n'a donc pas été approfondie davantage. Il s'avère cependant que l'optique intermédiaire nécessaire aurait été plus compliquée que prévue et aurait abouti à un montage beaucoup plus lourd qu'espéré initialement.

#### **4.1.2.2 Filament incandescent à très faible distance**

Cette option diffère de la précédente en ce qu'elle élimine la partie optique en rapprochant la source de chauffage et l'électrode du quartz. Une lampe n'étant plus envisageable, on a fabriqué un filament, à partir d'un fil de nickel enroulé en spirale très serrée, que l'on a placé très près de l'électrode c'est-à-dire 1 mm environ. En faisant passer un courant bien dosé dans le filament, on peut le porter au rouge par effet Joule sans le détériorer. Le transfert thermique se fait alors par rayonnement direct. On a ainsi chauffé, pendant une heure environ, un quartz installé au fond d'une cellule parcourue par une eau entartrante. A la fin de cette période, un début d'entartrage a pu être observé sur l'électrode immergée du quartz. L'examen ultérieur de l'électrode, à l'aide du microscope électronique à balayage, a montré la présence d'une très fine couche de calcite, qui démontre que la température de l'électrode immergée était compatible avec l'entartrage thermique. Cependant, il s'est avéré que le fond de la cellule, au voisinage

du filament, se détériorait rapidement sous l'effet du rayonnement. La puissance mise en jeu impose donc l'emploi de masques de protection pour empêcher les rayonnements parasites en direction des zones froides, et ces masques doivent être refroidis pour avoir une efficacité permanente. Il est manifeste que l'angle solide des zones froides accessible par le rayonnement est plus grand que celui de l'électrode, et la source de refroidissement doit absorber une puissance nettement supérieure à celle utilisée pour le chauffage. La poursuite d'essais avec cette option de chauffage aurait donc nécessité l'augmentation de la puissance de la source lumineuse ainsi que la fabrication des caches refroidis et leur installation dans le faible volume libre au-dessous l'électrode. Ce travail étant assez long, nous avons préféré continuer des essais dans d'autres voies avant, si besoin, de reprendre les études sur cette option de chauffage.

#### **4.1.2.3 Filament incandescent avec pâte conductrice**

Une variante de l'option précédente a consisté à insérer une pâte conductrice thermique entre le filament et le quartz, pour faciliter le transfert thermique entre les deux éléments. La conduction ayant un meilleur rendement que le rayonnement, on devait obtenir une baisse significative de la puissance de chauffage nécessaire. On a utilisé un produit courant, habituellement employé dans les radiateurs des montages électroniques, dont la conductibilité thermique permet un très bon passage de la chaleur. L'inconvénient de cette méthode est que la mise en contact du quartz et d'un élément visqueux bloque l'oscillation du quartz. Par ailleurs, l'utilisation d'un produit plus fluide, comme une huile, n'est pas envisageable car le maintien physique du produit, entre le filament et le quartz, ne peut plus être assuré. Cette option est dès lors apparu d'un intérêt secondaire.

#### **4.1.3 Fluide caloporteur**

Dans cette option, la source de chaleur est un liquide chaud qui circule au contact de la face arrière du quartz. Le transport de chaleur se fait alors par conduction–convection. Les conditions sont donc proches de celles d'un échangeur réel, puisque le quartz est immergé sur ses deux faces par des liquides en mouvement, chaud d'un côté et froid de l'autre. L'inconvénient principal de cette méthode est que la mise au contact de l'eau des deux faces du quartz double l'énergie d'amortissement de l'oscillation piézoélectrique, ce qui diminue la masse maximale mesurable par la microbalance. Dans la suite, nous verrons cependant que cet amortissement, bien que significatif, reste modéré en comparaison de celui provoqué par le tartre thermique. L'autre difficulté réside dans le montage qui doit comporter deux compartiments symétriques séparés par le quartz, chacun ayant une hydrodynamique contrôlée. Concrètement, ce montage de cellule n'a pas été réalisé, car la dernière option, le chauffage par effet Joule, a été rapidement adoptée après avoir montré de nombreux avantages, dont celui d'être compatible avec la cellule déjà existante au laboratoire. Le

chauffage par fluide caloporteur ne reste donc qu'une hypothèse de travail potentielle pour des études futures.

### **4.1.4 *Chauffage par effet Joule dans l'électrode externe***

L'effet Joule étant difficilement utilisable en étant à une certaine distance du quartz, la démarche ultime a été de voir s'il pouvait être collé directement sur le quartz, en se situant à l'intérieur même de l'électrode d'or non immergée. La première expérience a donc consisté à coller deux fils de cuivre sur le bord extérieur de cette électrode et à faire passer un courant à l'intérieur. Pour des intensités de 6 à 8 ampères à travers l'électrode, le montage gardait un bon comportement mécanique, sans rupture du quartz ni dégradation du support. Thermiquement, le flux de chaleur délivré était suffisant pour porter l'électrode opposée à la température de 60°C et provoquer un entartrage significatif pendant une heure d'expérience.

Le principe consistant à chauffer un quartz en milieu gazeux par effet Joule au coeur des électrodes est connu et utilisé depuis plus de trente ans <sup>8</sup>, le premier objectif ayant été de réguler la température du cristal pour stabiliser la fréquence de vibration. De même, pour certaines microbalances en milieu gazeux, la différence de fréquence entre un quartz froid et le même chauffé par effet Joule, est utilisée pour caractériser un processus thermosensible tel que l'adsorption de vapeur d'eau. Ces applications ont des puissances de chauffage nettement inférieures à 1 watt, mais leur intérêt est de montrer que l'entretien de la vibration piézoélectrique est compatible avec la présence des électrodes de chauffage.

Dans ce test, il n'était pas envisageable de faire osciller le quartz puisque les fils d'amenées de courant étaient à son contact. L'étape suivante a donc consisté à améliorer le montage en choisissant un matériau plus résistif que l'or et en intégrant les amenées de courant sur le quartz lui-même.

## **4.2 Mesure de la température**

### **4.2.1 *Introduction***

Pour étudier correctement l'entartrage thermique sur une paroi chaude, il est nécessaire de connaître aussi bien que possible la température de la surface de dépôt, l'objectif étant ensuite de réguler cette température. Initialement, l'option la plus simple nous apparaissait une méthode indirecte par mesures des températures de l'eau à l'entrée et à la sortie de la cellule. Le débit étant connu, le flux thermique sur l'électrode se déduit des deux mesures de températures. La microbalance indique la masse et donc l'épaisseur du dépôt, et la connaissance des résistances thermiques de la couche limite d'eau et du dépôt permet ensuite la détermination de la température de la paroi. Cette méthode est l'inverse de celle permettant le calcul de l'épaisseur du dépôt en fonction de la température de paroi et elle contient la même incertitude quant à la valeur de la conduction thermique du dépôt, cette valeur étant très

dépendante de la morphologie. Par ailleurs, cette méthode impose pratiquement de travailler en régime hydrodynamique laminaire pour éviter les fluctuations inhérentes au régime turbulent. De plus, en phase de développement des quartz, chaque changement de géométrie impose de refaire une calibration, ce qui rend la méthode assez lourde. Nous avons donc cherché à développer un capteur ponctuel permettant d'accéder directement à la température locale de l'électrode.

#### 4.2.2 *Mesure de température de surface par une méthode électrochimique*

L'électrochimie étudiant les phénomènes de surface, nous avons naturellement pris d'abord cette approche pour trouver un étalon de température. L'équilibre oxydant réducteur donne une information mesurable qui est le potentiel d'équilibre et il est prévu par la thermodynamique que ce potentiel varie de façon très précise en fonction de la température. Nous avons donc cherché un couple oxydant-réducteur pouvant être utilisé comme capteur de température.

Pour rester dans des conditions identiques à celles de la cellule d'entartrage finale, il faut utiliser une électrode en or et choisir un couple rédox à deux ions solubles pour éviter que l'électrode ne participe à la réaction électrochimique. Il est également préférable de choisir une réaction rapide. Quelques études ont déjà été effectuées sur l'évolution de potentiels d'équilibre en fonction de la température, en particulier par I.Citti<sup>98</sup> et J.F. Lizée<sup>99</sup>, et les conditions choisies par I.Citti sont adaptées à notre situation : une solution équimolaire d'ions hexaferriocyanure et hexaferrocyanure de potassium à 0,01 M, dans un bain de chlorure de potassium (KCl) molaire. Le mélange est stable et la réaction est rapide à pH 5,5. La relation thermodynamique donnant la variation de potentiel en fonction de la température est :

$$\left( \frac{\partial E_0^o}{\partial T} \right) = \frac{1}{F} \Delta S_0$$

où  $\Delta S_0$  est la variation d'entropie de la réaction électrochimique et F le nombre de Faraday. Le résultat obtenu par cette relation est -1,41 mV/°C. La précision requise par ce type de mesure correspond aux caractéristiques des instruments à notre disposition.

Un quartz monté sur son support a été plongé dans un bain thermostaté dont la température a varié de 20°C à 90°C en 90 minutes environ. Les mesures simultanées de la température et du potentiel d'équilibre ont été effectuées toutes les cinq secondes. Nous avons pu constater que le bruit de fond du potentiel était inférieur à 1/10 de mV, ce qui montre la validité de ce genre d'expérience. En conservant une mesure sur cent, nous avons obtenu la courbe de la Figure III-3 donnant la dépendance du potentiel en fonction de la température.

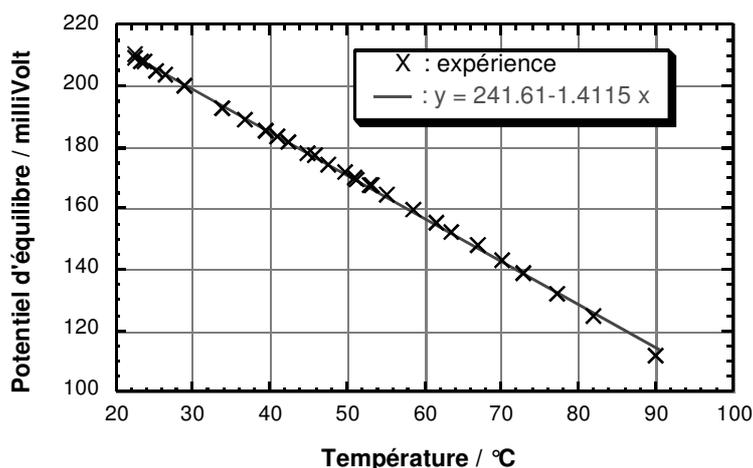


Figure III-3 : Potentiel d'équilibre du ferri-ferrocynaure en fonction de la température.

Nous remarquons que la dépendance est pratiquement linéaire et que la pente de la droite vaut bien  $-1,41 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ , ce qui est concordant avec la valeur théorique. En tenant compte du potentiel à température ambiante, nous pouvons donc déterminer, par mesure du potentiel, la température absolue d'une électrode chauffée. Cette méthode ne peut pas être utilisée dans le montage définitif, mais elle permet de calibrer des montages avec électrode massive.

#### 4.2.3 Choix de la sonde de température

La température a l'avantage de pouvoir être mesurée à distance grâce au rayonnement infrarouge. Cette approche est même très intéressante dans notre situation, car la température obtenue est réellement celle de la surface, indépendamment du volume sous-jacent. La mise en œuvre est cependant délicate car il faut utiliser un photodétecteur de très forte directivité, n'intégrant que le rayonnement de la zone chauffante. En admettant que le signal reçu est bien issu de l'électrode, il faut ensuite connaître l'absorption du liquide et l'émissivité de la surface pour en déduire la température recherchée. Cette solution est peut-être réalisable mais est apparue trop compliquée pour être développée dans le cadre de notre travail.

La seconde approche consiste à insérer une sonde au voisinage de l'électrode chauffée. Il faut que celle-ci soit alors très proche de l'électrode. Les sondes classiques : thermistance, résistance de platine, thermocouple à soudure, etc. ont une épaisseur plus importante que la couche limite thermique qui fait quelques centaines de microns. La mesure obtenue est alors fautive, et il faut étalonner préalablement la sonde pour corriger l'erreur de mesure. La situation reste donc toujours celle d'une mesure indirecte, même s'il ne reste qu'un paramètre influent, à savoir l'épaisseur de la couche limite thermique.

Les modèles commerciaux ne pouvant pas être utilisés en l'état, nous avons donc cherché s'il était possible d'en fabriquer un d'épaisseur très fine. Une possibilité est de déposer une résistance de platine sur le quartz et d'utiliser sa variation comme indicateur de température. L'imprécision des épaisseurs et des résistivités des dépôts en couche mince ne permet

cependant pas de standardiser la fabrication et chaque quartz doit être étalonné individuellement. De plus, les jonctions doivent être de résistance négligeable, ce qui impose qu'il y ait deux dépôts épais, en vis-à-vis, entre l'extérieur du quartz et le dépôt central de platine pour assurer la connexion électrique. Cette option délicate n'a pas été essayée.

Une autre solution est de fabriquer un thermocouple surfacique en déposant deux matériaux en couches minces sur l'électrode puis d'utiliser la force électromotrice de jonction comme indicateur de température. L'épaisseur des dépôts ne joue alors aucun rôle et la mesure obtenue est en théorie la température moyenne de la surface de jonction. Il est donc possible de moyennner plus ou moins la température mesurée en modifiant la surface de jonction. Nous rappelons le principe du thermocouple.

**4.2.4 Principe du thermocouple : effet thermoélectrique**

L'effet Peltier s'exprime par le fait qu'à la jonction entre deux conducteurs différents,  $A$  et  $B$ , tous les deux à la même température  $\theta$ , il s'établit une force électromotrice  $P_{A/B}^\theta$  ne dépendant que des matériaux et de la température (Figure III-4).

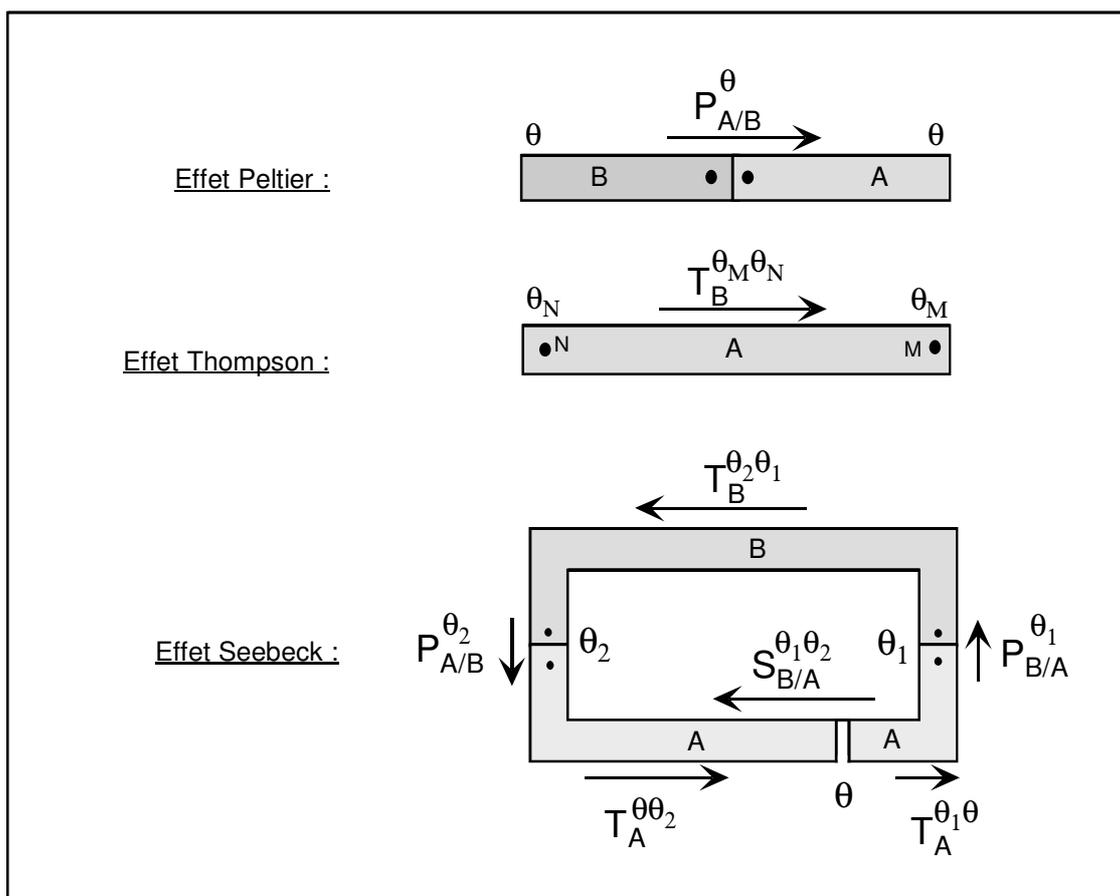


Figure III-4 : Schémas des effets thermoélectriques mis en jeu dans un thermocouple.

### CHAPITRE III : MISE AU POINT D'UNE MICROBALANCE À QUARTZ CHAUFFÉ

L'effet Thompson est défini par le fait qu'entre deux points, M à la température  $\theta_M$ , et N à la température  $\theta_N$ , situés sur le même matériau A, il existe une force électromotrice  $T_A^{\theta_M \theta_N}$  ne dépendant que du matériau et des deux températures.

L'effet Seebeck est la conjonction des deux effets, Peltier et Thompson, et il est mis en évidence dans le circuit fermé constitué des deux conducteurs A et B ayant une des jonctions à la température  $\theta_1$  et l'autre à la température  $\theta_2$ . Cette boucle fermée constitue un couple thermoélectrique ou thermocouple, et elle est le siège d'une force électromotrice, couramment désignée f.e.m. La valeur de la f.e.m, notée  $S_{A/B}^{\theta_1 \theta_2}$ , est égale à :

$$S_{A/B}^{\theta_1 \theta_2} = T_A^{\theta_1 \theta_2} - T_B^{\theta_1 \theta_2} + P_{A/B}^{\theta_2} - P_{A/B}^{\theta_1} \quad (293)$$

Dans la Figure III-4, la f.e.m est évaluée entre les deux bords d'une coupure fictive du conducteur A. Il est alors à noter est la relation (293) donnant la f.e.m est antisymétrique en  $(\theta_2 - \theta_1)$  et indépendante de la température  $\theta$  de la coupure.

Dans la Figure III-5, nous indiquons la sensibilité, entre 0°C et 1500°C, des thermocouples les plus couramment utilisés. Il apparaît clairement que cette sensibilité dépend du couple de métaux choisis, et, pour un couple donné, de la température d'utilisation.

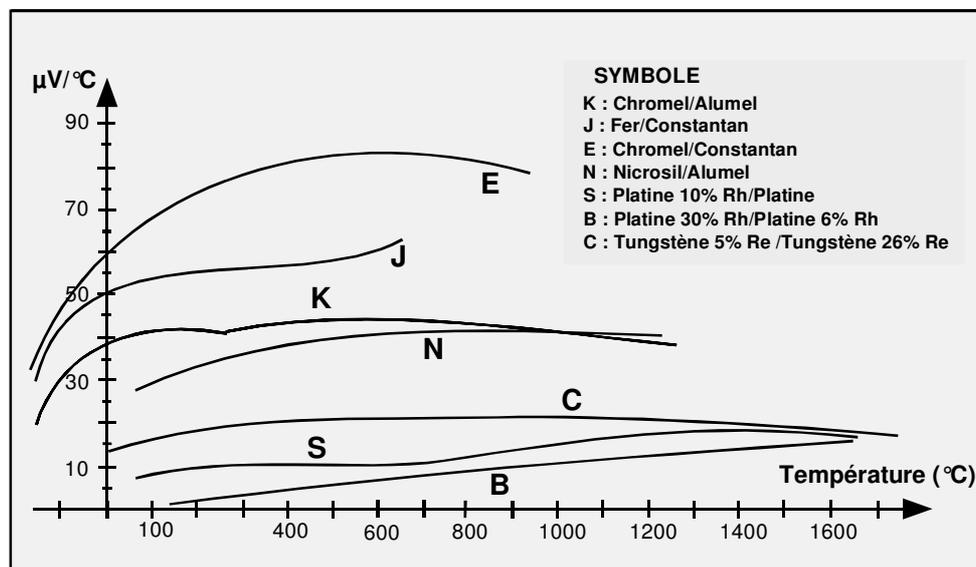


Figure III-5 : Sensibilité en fonction de la température pour les thermocouples usuels.

Pour classer les divers conducteurs entre eux, le platine à 0 °C a été choisi comme référence. Par ailleurs, sur une plage de température d'une centaine de degrés, la f.e.m dépend de façon quasi linéaire de la température. Dans le tableau ci-dessous, nous donnons le coefficient de proportionnalité, moyenné entre 0 °C et 100 °C, pour différents métaux formant thermocouple

avec le platine. Un point à noter est la valeur quasiment identique de ce coefficient pour l'argent, l'or et le cuivre, ce qui interdit l'association en thermocouple de ces matériaux.

Métal / Pt	Ag	Au	Cu	Ni	Al	Zn	Fe	Sn	Pb	Pd
f.e.m ( $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ )	7,4	7,4	7,6	-14,8	4,2	7,6	19,8	4,2	4,4	-5,7

Tableau III-1: Valeurs des f.e.m de divers métaux, relativement au platine à 0 °C.

La f.e.m théorique du couple Or-Nickel est 22,2  $\mu\text{V} / ^\circ\text{C}$ . Celle du couple Fer-Nickel est 34,6  $\mu\text{V} / ^\circ\text{C}$ .

### 5. Développements réalisés

Les essais préliminaires de chauffage par effet Joule étaient apparus prometteurs, mais ils demandaient à être confirmés par un montage définitif, à la fois solide et fiable. Notre approche aboutissait alors au montage de trois types d'électrodes dissymétriques sur le quartz, mais il existait un doute sérieux sur la compatibilité de ce montage avec la vibration piézoélectrique. A l'origine, le risque d'une forte instabilité de l'oscillation, voire même d'un blocage, nous apparaissait non négligeable. Ultérieurement, cette crainte ne s'est pas confirmée et tous les types de montages d'électrodes que nous avons réalisés ont permis un bon entretien de l'oscillation. La qualité de la vibration obtenue n'a donc pas été un élément de choix entre les différentes options.

#### 5.1 Fabrication des électrodes du quartz

##### 5.1.1 Electrode de chauffage

Initialement, sur la face du quartz contenant l'électrode chauffante, nous avons envisagé de travailler avec trois couches déposées : l'électrode d'excitation piézoélectrique, une couche de matériau isolant, et l'électrode de chauffage en matériau résistif. Sur le modèle des expériences réalisées par M. Zidoune<sup>76</sup>, nous avons fait des essais d'entartrage sur des électrodes massives, et la puissance nécessaire s'est révélée de l'ordre de 15 watts en régime laminaire à 60 °C. Cependant, en prévision d'expériences en régime turbulent à 90 °C, il nous est apparu réaliste de prévoir une puissance de 40 watts. Pour des raisons de sécurité, le potentiel doit être inférieur à 40 volts, et pour ne pas alourdir les connexions, nous avons estimé que le courant devait être inférieur à 3 ampères. Pour 40 watts, la résistance doit alors être comprise entre 4,5 et 40 ohms, et nous avons choisi la valeur de 10 ohms, donnant un courant de 2 ampères et une tension de 20 volts. Pour cette valeur de résistance, l'électrode de chauffage est alors compatible avec l'excitation piézoélectrique, H.Ehahoun ayant déjà montré que l'oscillation était correctement entretenue avec une électrode de 80 ohms<sup>11</sup>. L'excitation

et le chauffage peuvent donc se faire avec une électrode unique, ce qui apporte une simplification notable dans le montage de la face non immergée du quartz.

Tel que réalisé dans les essais préliminaires, le chauffage s'effectue sur toute la face inférieure du quartz, ce qui comporte deux inconvénients. D'une part, le dépôt de tartre a lieu sur toute la surface immergée du quartz, ce qui est superflu car la microbalance n'est sensible que dans la partie centrale. Une partie de l'énergie est donc consommée à perte, sans contrepartie. D'autre part, l'élévation de température du bord de quartz finit par être préjudiciable au joint de colle et peut finir par compromettre l'étanchéité du montage. Pour ces deux raisons, nous avons jugé utile de réduire la zone de chauffage à la seule partie centrale du quartz, et nous avons choisi d'épaissir les bords de l'électrode de chauffage par le dépôt d'un matériau très bon conducteur électrique. Les nouvelles couches déposées font alors office d'aménages de courant entre le bord du quartz et la zone centrale résistive.

#### *(a) Choix des matériaux pour l'électrode de chauffage*

Les trois critères principaux dans le choix du matériau résistif sont l'adhérence sur le quartz, la résistance mécanique, et la facilité de dépôt. En principe, la résistivité électrique est un paramètre secondaire car la résistance électrique est fonction de l'épaisseur du dépôt. Cependant, les matériaux de forte conductivité conduisent à des dépôts très minces, dont la résistance mécanique est inférieure. En tenant compte des alliages et des oxydes, il existe une gamme importante de matériaux possibles. Cependant, par souci de rapidité de développement et de simplicité dans le procédé de dépôt, nos essais n'ont porté que sur des métaux purs. En retenant les critères d'adhérence sur le quartz et de résistance à la corrosion, les deux matériaux qui nous ont paru les plus intéressants sont le chrome et le nickel. D'autres métaux comme le titane, ou le platine restent potentiellement candidats, mais ils n'ont pas été essayés dans le cadre de ce travail.

Le nickel était initialement le seul matériau à notre disposition, et il a donc été utilisé pour les premiers essais de chauffage. Les essais suivants ont été effectués avec le chrome, et les deux matériaux n'ont pas montré de différence de comportement, leur adhérence et leur tenue mécanique étant excellente. Du fait que le chrome est théoriquement moins oxydable et deux fois plus résistif que le nickel, nous l'avons finalement choisi comme matériau de référence pour l'électrode de chauffage.

Une autre option, n'offrant pas un intérêt immédiat pour notre travail, est l'utilisation des oxydes conducteurs, SnO<sub>2</sub> et ITO. Ces matériaux sont transparents et pourraient être mis en œuvre dans des expériences d'analyse optique de l'entartrage thermique, sous réserve que l'autre face du quartz soit également transparente. Nous avons eu l'occasion d'essayer le chauffage avec une électrode en SnO<sub>2</sub> dopé au fluor, et les résultats ont été tout à fait comparables au chrome, avec une couche très adhérente, solide, et résistante au passage du courant. Les deux matériaux, déjà oxydés, sont résistants à la corrosion et stables en température.

Pour les amenées de courant, le matériau choisi doit être très bon conducteur, adhérent sur le chrome et résistant à l'oxydation. La liste des très bons conducteurs est limitée à quatre matériaux : cuivre, aluminium, argent et or. Le cuivre est peu adhérent et oxydable. Les qualités de l'aluminium sont inférieures à celles de l'or, et le choix final entre l'argent et l'or s'est effectué sur le critère de simplicité de mise en œuvre. En effet, l'or est déjà utilisé pour l'électrode immergée et il a donc été choisi comme matériau pour les amenées de courant.

#### *(b) Géométrie de l'électrode chauffante*

Pour la géométrie de la résistance chauffante, une approche qui apparaît naturelle est celle de dérouler un ruban en serpentin sur la zone à chauffer. L'intérêt de cette forme est de diminuer la section du conducteur et d'augmenter sa longueur, ce qui autorise une épaisseur plus importante pour une valeur fixée de la résistance. Cependant, pour obtenir un chauffage homogène sur la face opposée du quartz, la largeur du ruban doit être constante et la taille des zones non recouvertes très faible. La précision requise étant de quelques microns, ce type de travail ne peut être réalisé que par des techniques de microgravure, mises en œuvre seulement dans les laboratoires spécialisés. Pour réaliser des essais préliminaires avec des techniques plus rustiques, nous avons donc choisi une géométrie simplifiée consistant en un seul bloc, typiquement rectangulaire, traversant le quartz de part en part. Les deux points d'arrivée de courant sont alors en position symétrique par rapport au centre du quartz. Initialement, l'excitation piézoélectrique nous paraissait devoir être séparée et nous avons placé son point de connexion sur la médiatrice entre les deux arrivées de courant.

La forme de la résistance de chauffage étant fixée, l'étape suivante a consisté à positionner les amenées de courant entre le bord du quartz et la partie chauffante. Deux approches peuvent être retenues : un recouvrement de l'électrode chauffante par les amenées de courant (Figure III-6.a) ou les amenées de courant de taille plus petite totalement posées sur le matériau résistif (Figure III-6.b). La présence de la patte d'excitation piézoélectrique induit, dans la zone de raccord, une dispersion des lignes de champ qui diminue la puissance de chauffage locale. Il nous a donc paru plus prudent d'éviter ce problème en optant pour la seconde approche comportant deux amenées de courant de taille plus petite que la zone résistive. Il est à noter que la forme des terminaisons des amenées doit être bien définie car elle joue un rôle dans la répartition de température sur le quartz. En effet, le rayon de courbure local des terminaisons détermine la distribution des lignes de courant et peut induire des « effets de pointe », préjudiciables à l'homogénéité de température. En tenant compte de cette contrainte, l'approche retenue aboutit à une répartition plus homogène de la puissance dans la partie chauffante.

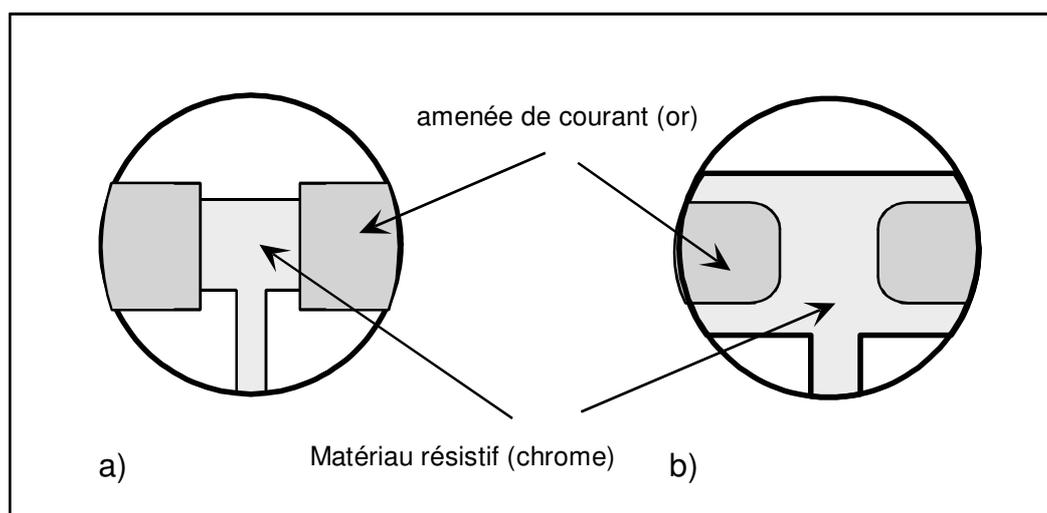


Figure III-6 : Géométries de l'électrode de chauffage et des amenées de courant.

### 5.1.2 Electrodes de thermocouple sur la face immergée du quartz

La face immergée du quartz doit être équipée d'une électrode d'excitation et de deux électrodes formant thermocouple. Plutôt que séparer les deux fonctionnalités, il est apparu plus simple d'utiliser l'électrode d'excitation en or comme élément du thermocouple. L'objectif s'est limité à la recherche du second métal utilisable en association avec l'or pour donner un thermocouple. Cette face du quartz étant immergée dans la cellule, il est préférable d'employer un métal résistant à la corrosion en eau naturelle. Un métal noble, tel que le platine, est peut-être la solution la plus adaptée, mais pour des raisons de coût de fabrication, nous avons retenu le nickel comme second matériau du thermocouple. Il est à noter que le chrome ne convient pas dans notre montage. En effet, la connexion jusqu'à la « soudure froide » du montage doit être du même métal et le manque de ductilité du chrome ne lui permet pas d'être utilisé en fil. Nous avons réalisé plusieurs évaporations de chrome sur des feuilles souples d'un polymère, le kapton, mais la faible adhérence du dépôt interdit pratiquement toute manipulation, ce qui ne permet pas de valider ce type de montage comme substitut de fil massif.

#### 5.1.2.1 Montage des électrodes

Nous avons conservé le montage d'électrode utilisé pour les quartz commerciaux, en plaçant l'électrode d'excitation en or en opposition de celle de la face inférieure. La deuxième électrode de nickel est reliée à l'électrode d'or et elle subit l'excitation électrique permettant l'entretien de l'oscillation piézoélectrique. Pour réduire l'interaction avec l'électrode inférieure, l'électrode de nickel est décalée d'un angle d'environ  $45^\circ$  par rapport à l'électrode d'or. Il est à noter que la zone électriquement excitée n'est plus limitée au disque central et déborde sur les pattes de connexion du thermocouple, l'électrode de chauffage inférieure étant

plus large que le disque central supérieur. La géométrie schématisée des électrodes du thermocouple est alors comme indiquée Figure III-7.

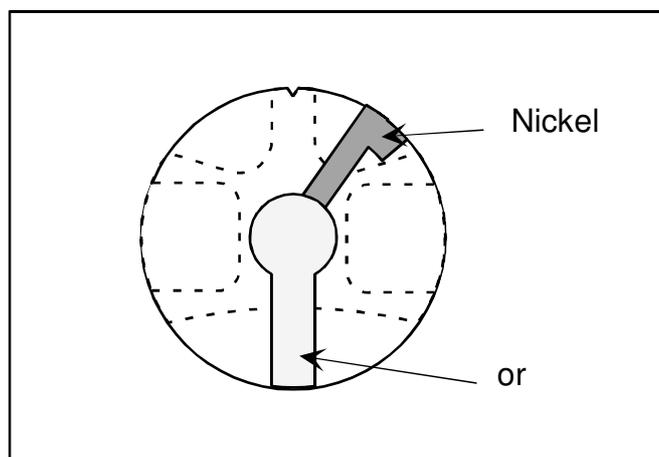


Figure III-7 : Disposition des électrodes du thermocouple (face immergée du quartz).

#### 5.1.3 Fabrication des électrodes de quartz

Le montage des électrodes devait être refait totalement à partir de quartz nus. Avant de faire procéder à la fabrication définitive des quartz par une entreprise extérieure spécialisée dans la microgravure, nous avons pu faire des essais préliminaires sur un évaporateur nouvellement acquis par le laboratoire UPR15 : le PLS500 de la société PFEIFFER. Cet appareil est équipé de deux sources de dépôt indépendantes, la première fonctionnant en sputtering sous plasma d'argon et la seconde en évaporation thermique par effet Joule.

Les quartz ont été réalisés par le CEETAM, émanation de l'Institut d'Etudes Fondamentales, de l'Université d'Orsay. La technologie utilisée est la microgravure par lithographie. Dans cette technique, toute la surface est recouverte d'abord d'une couche du matériau puis d'une couche de résine photosensible UV, éclairée ensuite par une image de la forme souhaitée. L'image est alors développée, c'est-à-dire que la partie de résine non sensibilisée est éliminée par dissolution. Le métal sous-jacent se trouve à nu dans cette zone et il est éliminé par attaque chimique. La résine sensibilisée est ensuite nettoyée laissant le matériau gravé dans la forme souhaitée. Une variante de la méthode est d'utiliser une résine inversée éclairée alors par une image en négatif. C'est ensuite la partie éclairée qui est dissoute, laissant le métal nu et la résine restante dans la même géométrie que pour la première option. Pour les deux options, une forme gravée s'obtient après cinq opérations différentes, ce qui fait de la lithographie une technique complexe, mais l'excellente précision obtenue, de l'ordre du micromètre, justifie cet inconvénient.

Préalablement à la fabrication, nous avons demandé au CEETAM d'effectuer des tests de calibration de la résistance des dépôts de chrome en fonction de leur épaisseur. Cette

résistance s'est avérée difficilement reproductible, la qualité du vide et la nature des gaz résiduels semblant influencer la structure du dépôt. En particulier, un démontage complet de l'évaporateur intervenu pendant les tests a sensiblement dégradé les conditions d'évaporation, et la dispersion en résistance sur les dépôts obtenus n'a pu être abaissée à moins de 50%. Nous avons alors estimé qu'une épaisseur de 400 Å de chrome aboutirait à une résistance d'électrode aux alentours de 10 ohms. Finalement, pour les 17 quartz effectivement fabriqués, la valeur moyenne de la résistance a été :  $13,9 \pm 2,2$  ohms.

Pour notre travail, il est nécessaire de déposer deux métaux sur chaque face. Il est à noter que l'or n'étant pas adhérent sur quartz, une sous-couche d'accroche, en chrome ou nickel-chrome, doit être préalablement déposée. Pour la face thermocouple, les deux électrodes de nickel et d'or ont été gravées successivement, en deux étapes distinctes. Pour la face chauffage, les deux évaporations d'or et de chrome ont été réalisées dans une même étape. La gravure de la couche d'or a ensuite été réalisée pour obtenir les amenées de courant, puis celle de la couche de chrome pour l'électrode de chauffage avec sa patte d'excitation piézoélectrique. Les formes de l'or et du chrome n'ayant pas de frontières communes, les risques de bavures sont supprimés pendant l'étape de dissolution du chrome. L'approche retenue fait gagner une phase de mise en vide de l'évaporateur, et elle évite aussi un épaissement de la première couche de chrome par la couche d'accroche sous l'or. L'épaisseur de cette dernière est environ un tiers de la couche de chrome de chauffage et son absence a permis d'utiliser les résultats des mesures de calibration de résistance précédemment cités. En effet, pour une épaisseur de chrome donnée, la rupture de vide créant une couche d'oxyde intermédiaire, la résistance électrique du dépôt augmente avec le nombre de cycles d'évaporation, imposant de refaire des calibrations particulières.

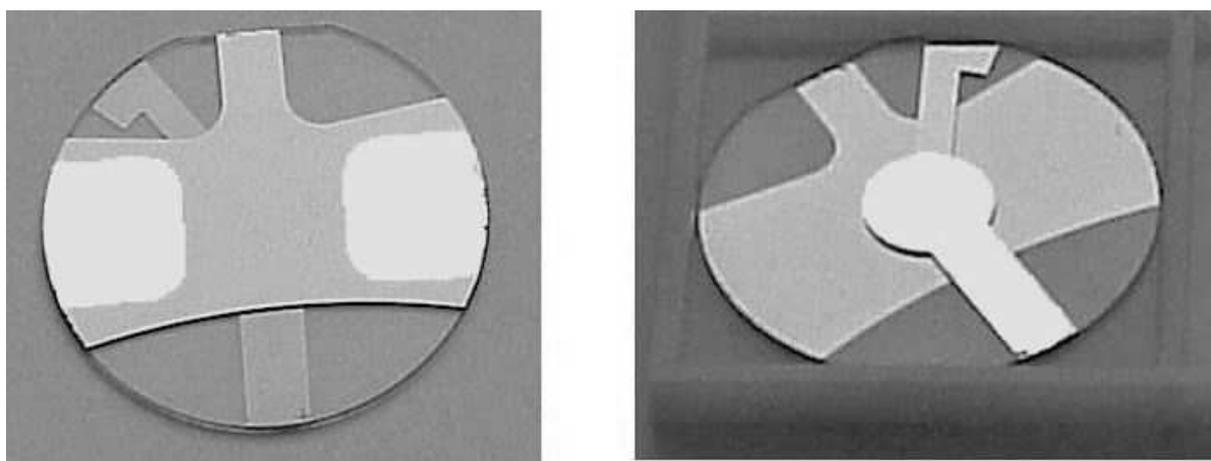


Figure III-8 : Photos du montage final des électrodes sur les deux faces du quartz.

Les quartz nus, acquis chez le fournisseur Matel, ont un état de surface lisse, proche d'un poli optique, et ils sont conçus à l'origine pour recevoir des électrodes d'or de 120 nm d'épaisseur.

Cette épaisseur est faible, ce qui montre qu'il n'est pas nécessaire de surcharger les dépôts sur ce type de quartz pour obtenir une bonne vibration. Nous avons donc retenu les épaisseurs suivantes pour les différentes électrodes:

- Sous-couche de chrome pour l'or du thermocouple : 150 Å
- Or thermocouple : 1500 Å
- Nickel thermocouple : 3000 Å
- Chrome du chauffage : 400 Å
- Or des amenées de courant : 3000 Å

Pendant les tests préliminaires, nous avons essayé plusieurs tailles d'électrodes. Finalement, nous avons retenu une surface chauffante de  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ , ce qui indique que la largeur des amenées de courant, ainsi que la distance entre celles-ci, vaut 5 mm. Le diamètre de l'électrode d'or du thermocouple a été prise égale à 4 mm, pour garder une surface chauffante plus grande que la surface mesurée par la microbalance. Le diamètre de l'électrode de thermocouple en nickel a été choisi égal à 3,8 mm pour garantir le recouvrement par l'électrode d'or.

Après montage des électrodes sur les quartz, ces derniers ont été contrôlés individuellement à l'aide de l'analyseur de réseau HP4194A. Au départ, il existait deux risques de mauvais fonctionnement : la forte diminution du pic principal et la création de pics parasites d'amplitude voisine. Les pics parasites sont effectivement présents, mais ont une amplitude très inférieure à celle du pic principal. Ce dernier est également affaibli, mais de façon raisonnable, la résistance motionnelle des circuits équivalents obtenus étant inférieures à 100 ohms. Un élément très influent sur la valeur de la résistance motionnelle est la rugosité du quartz nu, un quartz lisse ayant une résistance plus grande qu'un quartz rugueux. Les quartz déjà montés par les fournisseurs ont une résistance motionnelle comprise entre 10 et 20 ohms pour les rugueux, et entre 30 et 50 ohms pour les lisses. Nos montages ont donc abouti à une valeur double de la résistance motionnelle, mais restant cependant acceptable en comparaison de l'accroissement de 430 ohms induit par l'immersion d'un quartz dans l'eau.

#### **5.2 Supports de quartz et connexions électriques**

##### *(a) Support de quartz*

Afin que le quartz puisse être manipulé aisément entre les expériences, il est placé sur un support solide de grande taille, comportant des renvois sur les connexions électriques des électrodes. Pour le montage dans la cellule hydrodynamique, l'étanchéité complète impose ensuite d'installer un double système de joint, entre le quartz et le support d'une part et entre le support et la cellule d'autre part. Ce type de support de quartz adaptable à la cellule à jet existe déjà au laboratoire UPR15. Il est constitué d'un disque de 40 mm de diamètre, taillé dans une plaquette de même type que les circuits imprimés d'électronique. Le matériau de la plaquette est une résine époxy, son épaisseur est 2 mm et elle est recouverte d'un dépôt

adhérent de cuivre de 70 microns d'épaisseur. Le quartz avec électrode chauffante contient cinq connexions électriques ce qui nous a conduit à modifier la géométrie du support original. Le cuivre est gravé en trois pistes séparées, utilisées comme connexions électriques entre le quartz et le montage extérieur. Ces pistes sont également les points de support du quartz. La plaquette est percée de cinq trous destinés aux passages des fils électriques, et la partie centrale est évidée sur un disque de 10 mm de diamètre afin de laisser les électrodes de chauffage à l'air libre. Le schéma du support sans le quartz est indiqué Figure III-9.

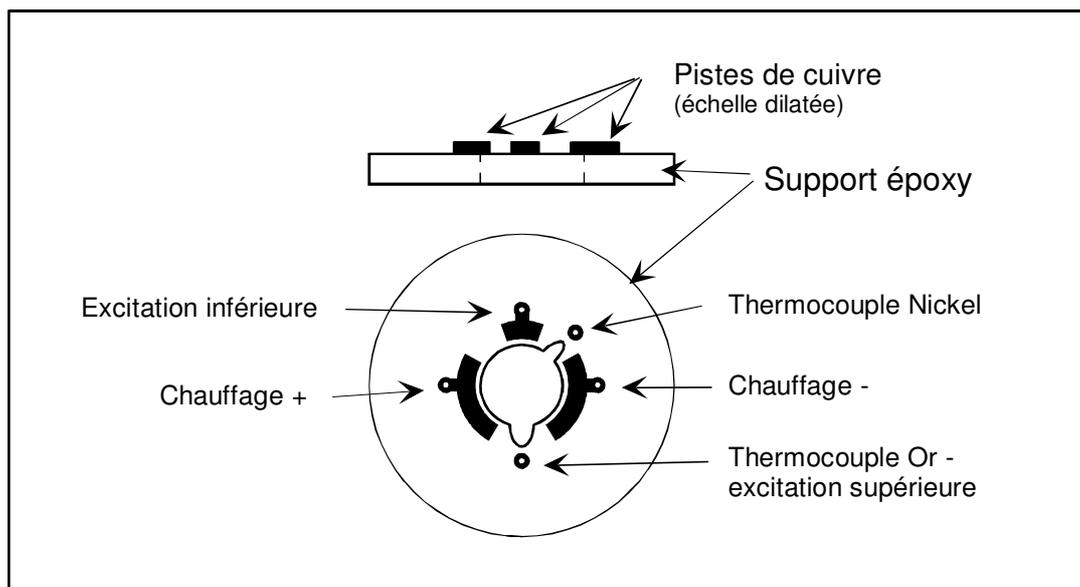


Figure III-9 : Support de quartz avec les pistes de cuivre et les passages de fil.

Le point le plus délicat est la jonction électrique entre les électrodes du quartz et les fils de connexion. La solution la plus adaptée est certainement une connexion par soudure. Nous avons eu l'occasion de soumettre notre problème à deux ingénieurs spécialisés de l'Institut de Soudure, qui nous ont à la fois confirmé la validité de l'option et proposé de commencer des essais sur un nouvel appareil à ultrasons. Malheureusement, le temps d'installation et de mise au point de cet appareil a été beaucoup plus long que prévu et les essais n'ont pas pu être réalisés. Cette option garde naturellement tout son intérêt dans l'hypothèse d'améliorations ultérieures du montage. Pour nos essais, nous avons donc conservé un autre type de montage, plus artisanal qu'industriel, utilisant des fils au contact et de la résine conductrice, la tenue mécanique finale étant assurée par collage.

#### (b) Connexions pour le thermocouple

Les connexions sur le thermocouple doivent être assurées par des fils constitués du même métal que les électrodes. Nous avons donc utilisé deux fils, l'un en nickel et l'autre en or, de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre. Pour chaque fil, une extrémité est enroulée sur deux spires de 2 mm de diamètre. Le quartz est ensuite serré entre les deux spires, l'élasticité du métal assurant le contact entre l'électrode et le fil. Une fois vérifiée la continuité électrique de la jonction, la

solidité mécanique est ensuite assurée par une goutte de colle cyanolite (voir Figure III-10). L'or étant peu élastique, la jonction électrique est cependant de qualité moyenne. Bien que la continuité métallique ne soit plus garantie, nous avons décidé de rajouter un point de laque argent, du fournisseur AGAR Scientific, sur quelques dixièmes de millimètres de la jonction avant de poser la colle. Cette procédure est en fait acceptable si le métal rajouté est isotherme. Étant donné les faibles gradients de température sur la zone extérieure du quartz, et la taille réduite de la jonction, il est raisonnable d'estimer que l'ajout de laque n'introduit pas d'incertitude supérieure à quelques dixièmes de degré. Ce montage rustique a finalement toujours donné satisfaction et n'a jamais cédé en cours d'expérience.

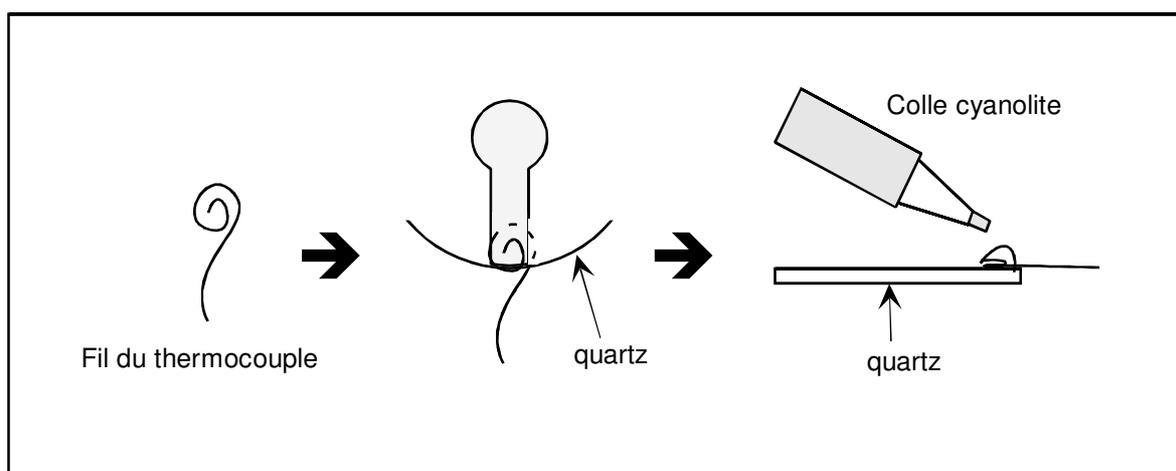


Figure III-10 : Connexion des fils de thermocouple.

#### (c) Connexions pour les électrodes non immergées

Les trois électrodes de la face inférieure du quartz, deux de chauffage et une d'excitation piézoélectrique, se trouvent au contact des pistes de cuivre du support, et il n'existe aucune contrainte de continuité métallique. Cependant, les deux connexions pour le chauffage doivent assurer le passage d'un courant de deux, voire trois, ampères. Nous avons essayé, d'une part la laque à l'argent déjà mentionnée, et d'autre part une résine conductrice du fournisseur EPOTECNY, référencée E212.

La résine s'obtient par le mélange de deux produits, dont l'un est fortement chargé en argent, aboutissant à une polymérisation en masse. Elle a l'avantage de ne pas contenir de solvant et donc de conserver longtemps sa constitution initiale sans vieillissement apparent. Cependant, une période d'étuvage étant nécessaire, elle est un peu plus longue à mettre en œuvre, et elle offre l'inconvénient de ne pouvoir être démontée qu'après trempage de 24 heures dans un solvant adapté. Son mouillage sur les électrodes est également plus difficile à obtenir. Une fois le montage réalisé, le comportement de la résine s'avère cependant très correct, aucun échauffement ne se manifestant pendant le passage du courant.

La laque à l'argent est constitué du mélange d'un solvant et d'un composé à base d'argent. L'évaporation du solvant provoque la prise en masse du composé, mais de façon réversible puisque le produit peut s'éliminer ensuite par simple nettoyage à l'acétone. La jonction électrique obtenue est moins bonne qu'avec la résine, mais nous avons cependant utilisé ce produit sans rencontrer de problème en cours d'expérience. Pour les essais, il s'est avéré plus souple d'emploi que la résine, mais pour un montage définitif, et dans l'optique d'une jonction par collage plutôt que par soudure, la résine à deux composants est certainement plus adaptée.

Le maintien mécanique et l'étanchéité sont réalisés par une colle Araldite®.

### 5.3 Oscillateur

#### 5.3.1 Introduction

La fréquence d'une microbalance est souvent assimilée à celle du quartz qu'elle contient, alors que, de façon rigoureuse, il existe toujours une légère différence entre les deux. Cela est dû au fait que la microbalance est avant tout un oscillateur, dont les composants sont le quartz lui-même et une électronique associée, à l'origine du biais de fréquence. Nous allons rappeler les principes élémentaires de fonctionnement des oscillateurs à quartz puis nous donnerons la relation entre la fréquence de la microbalance et celle du quartz. A partir de cette relation, il est possible, soit de remonter à la fréquence propre du quartz, soit d'estimer plus simplement que le biais introduit est constant ou négligeable. Dans ce dernier cas, les variations de fréquence microbalance sont alors égales aux variations de fréquence du quartz.

#### 5.3.2 Description générale des oscillateurs

Nous limitons l'étude à celle des oscillateurs les plus simples tels qu'ils ont été mis au point il y a plus de cinquante ans. L'élément amplificateur utilisé à l'époque a été modifié mais son principe est celui d'un transistor. Cet élément est placé au centre de trois boucles tel que décrit Figure III-11.a.

En désignant par  $V_{be}$  le potentiel d'entrée, base-émetteur, et par  $i_{ce}$  le courant de sortie, collecteur-émetteur, le transistor est caractérisé par sa transconductance  $g_m$  :

$$g_m = \frac{i_{ce}}{V_{be}}$$

L'oscillateur est alors caractérisé par son gain en boucle ouverte, désigné par  $A_L$ . Celui-ci s'obtient en ouvrant le circuit de base du transistor ( plan  $\Pi$  du schéma), puis en imposant un potentiel  $V_e$  sur la base (point b) et en mesurant le potentiel  $V_s$  du circuit ouvert (point m). Le gain  $A_L$  est donné par<sup>100</sup>:

$$A_L = \frac{V_s}{V_e} = -g_m \frac{Z_1 Z_2}{Z_1 + Z_2 + Z_3} \quad (294)$$

Le fonctionnement normal de l'oscillateur s'effectue en boucle fermée, avec la relation :

$$V_{be} = V_e = V_s$$

Suivant la position du quartz dans le montage, on obtient un type particulier d'oscillateur. Dans les modèles de Pierce ou Colpitts, le quartz est mis à la place de  $Z_3$ . Dans les modèles de Butler ou T-Ponté, il est inséré dans la branche de l'émetteur, et dans les modèles de Hartley ou Miller, il remplace  $Z_1$ . C'est ce dernier montage, de type Miller, qui est utilisé au laboratoire UPR15. Les deux éléments  $Z_3$  et  $Z_2$  sont respectivement composés d'une capacité seule et d'un couple capacité inductance, connectées en parallèle (Figure III-11.b).

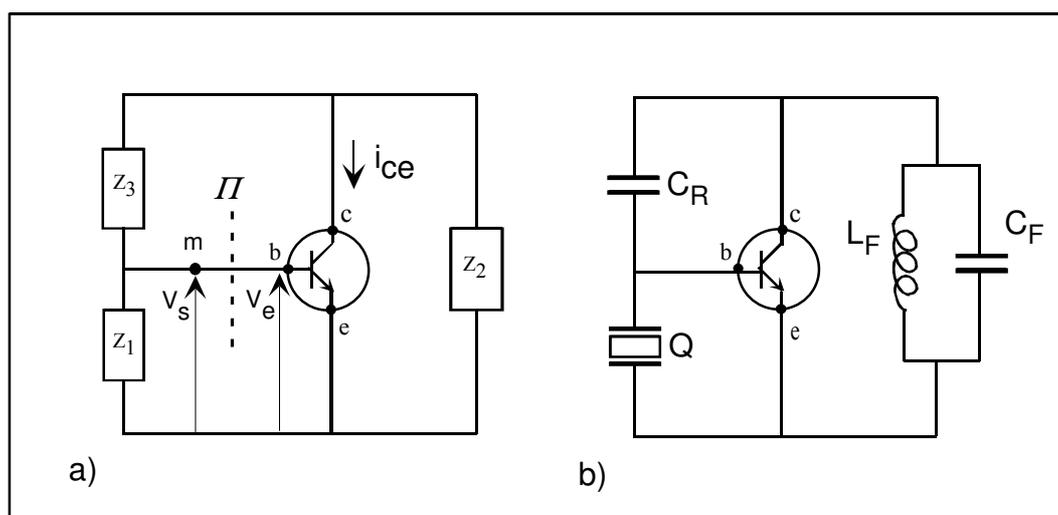


Figure III-11 : a) Schéma de principe d'un oscillateur, b) oscillateur utilisé au laboratoire

### 5.3.3 Conditions de maintien d'une oscillation entretenue

Une condition nécessaire pour qu'un oscillateur puisse démarrer est que les signaux d'entrée et de sortie soient en phase en boucle ouverte<sup>101</sup>. Cela signifie que la phase du gain,  $A_L$ , est nulle. La seconde condition nécessaire est que le module du gain soit supérieure ou égale à 1. Ces deux conditions sont connues sous le nom de conditions de Barkhausen. Pour appliquer ces conditions au circuit décrit Figure III-11.b, il est nécessaire de connaître quelques éléments de la structure interne du transistor.

D'une façon générale, un transistor est assimilé à une source de courant. Cette source de courant n'est pas un circuit idéal, et il existe en entrée, entre la base et l'émetteur, une résistance de fuite et une capacité parasite en parallèle,  $C_e // R_e$ . La branche de sortie comporte les mêmes éléments,  $C_s // R_s$ . Le schéma simplifié est indiqué Figure III-12.

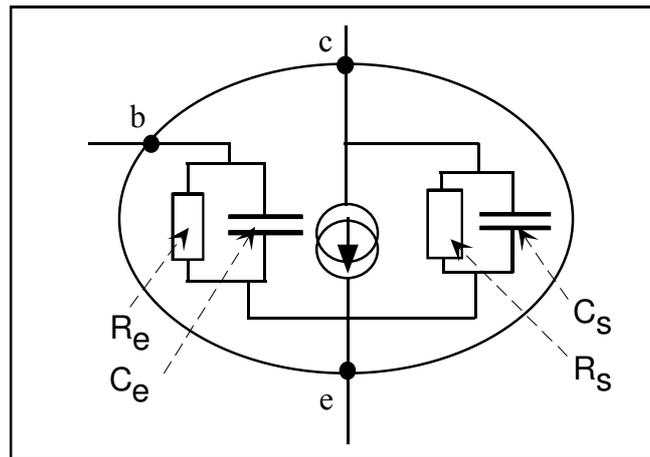


Figure III-12 : Schéma de la structure apparente du transistor

La conductance de sortie du transistor,  $G_s$ , est définie à partir de  $R_s$  :  $G_s = \frac{1}{R_s}$ .

L'admittance du quartz est donné par la relation classique :

$$Y = \frac{1}{R_m + jX_m} + jC_p\omega, \quad \text{avec : } X_m = L_m\omega - \frac{1}{C_m\omega}$$

La capacité parallèle du quartz,  $C_p$ , et la capacité d'entrée du transistor,  $C_e$ , étant en parallèle, il apparaît la capacité  $C'_p$  définie par :  $C'_p = C_p + C_e$ .

De même pour la capacité de sortie du transistor,  $C_s$ , et la capacité  $C_F$ , on définit la capacité  $C'_F$  par :  $C'_F = C_F + C_s$ . Interviennent alors les facteurs  $\Gamma_F$  et  $\bar{C}_p$ , définis par :

$$\Gamma_F = C'_F\omega - \frac{1}{L_F\omega} \quad \bar{C}_p = C'_p + \frac{\Gamma_F}{\Gamma_F + C_R\omega} C_R$$

A partir de la relation (294), la condition de phase nulle de Barkhausen s'exprime par :

$$(\Gamma_F + C_R\omega) \left[ \bar{C}_p\omega (R_m^2 + X_m^2) - X_m \right] = G_s R_m \quad (295)$$

Pour les termes :  $\bar{C}_p\omega$ ,  $\Gamma_F$  et  $C_R\omega$ , la dépendance en  $\omega$  est lente et l'on peut fixer  $\omega = \omega_s$ , où  $\omega_s$  est la fréquence de résonance du quartz. Pour  $X_m$ , la variation en  $\omega$  est rapide et le paramètre intéressant est  $(\omega - \omega_s)$ . L'équation (295), initialement du quatrième degré en  $\omega$ , devient alors du deuxième degré. Les deux solutions sont données par :

$$\omega_{\pm} = \omega_s + \frac{1 \pm \sqrt{\Delta_F}}{4L_m\bar{C}_p\omega_s}$$

avec : 
$$\Delta_F = 1 - 4\bar{C}_p\omega_s (\bar{C}_p\omega_s R_m^2 - \Phi R_m), \quad \Phi = \frac{G_s}{\Gamma_F + C_R\omega_s} \quad (296)$$

Si  $R_m$  n'est pas trop élevé, alors  $\Delta_F \approx 1$  et les deux solutions s'expriment par :

$$\omega_- = \omega_s \left( 1 + \frac{\bar{r}}{2Q^2} - \frac{\Phi}{2Q} \right), \quad \omega_+ = \omega_s \left( 1 + \frac{1}{2\bar{r}} - \frac{\bar{r}}{2Q^2} + \frac{\Phi}{2Q} \right)$$

où :  $\bar{r} = \frac{\bar{C}_p}{C_m}$ , et toujours :  $Q = \frac{L_m \omega_s}{R_m}$

Il existe donc une fréquence,  $\omega_-$ , proche de la fréquence série et une seconde,  $\omega_+$ , proche de la fréquence parallèle, dont les formulations sont voisines de celles obtenues pour les six fréquences caractéristiques du quartz ( paragraphe I.4.2.1.2).

Dans l'équation (296) donnant  $\Delta_F$ , il existe une valeur limite autorisée pour  $R_m$ , correspondant à  $\Delta_F = 0$ . Désignée  $R_{mc}$ , sa valeur est donnée par :

$$R_{mc} = \frac{\Phi + \sqrt{1 + \Phi^2}}{2\bar{C}_p \omega_s} \quad (297)$$

Les deux solutions de (295) sont alors confondues et la fréquence unique résultante vaut :

$$\omega_{\pm} = \omega_s \left( 1 + \frac{\bar{r}}{4Q^2} \right)$$

Cette résistance limite,  $R_{mc}$ , est fondamentale pour la microbalance, car c'est son dépassement qui provoque le « décrochage » du quartz et rend impossible le fonctionnement de l'oscillateur. De la relation (297), il apparaît qu'elle est inversement proportionnelle à  $\bar{C}_p$ . Elle est aussi dépendante du paramètre  $\Phi$ , caractéristique du montage électrique. Il est donc primordial de minimiser les capacités parasites autour du quartz et de maximiser le paramètre  $\Phi$ . Dans sa thèse, Hervé Ehahoun<sup>11</sup> a étudié de façon détaillée l'influence des divers composants sur le fonctionnement de la microbalance.

La deuxième condition de Barkhausen impose un gain supérieur à 1 et cette condition est en général remplie pour les deux fréquences solutions. Cependant la deuxième solution,  $\omega_+$ , est toujours celle qui, analytiquement, présente le maximum de gain. Bien que la solution  $\omega_-$  ne soit pas théoriquement interdite, elle n'apparaît jamais expérimentalement comme fréquence microbalance. Il est probable que la valeur du gain soit le facteur décisif dans le choix entre les deux fréquences, et que la solution  $\omega_+$  corresponde à un minimum d'énergie pour la boucle d'oscillation. Au final, la fréquence microbalance est donc proche de la fréquence parallèle du quartz, et l'oscillateur est alors qualifié de parallèle, cette caractéristique étant inhérente à la géométrie du montage décrit Figure III-11.b. Il est à noter qu'il existe d'autres géométries d'oscillateurs, certaines permettant d'obtenir des oscillateurs de type série<sup>62</sup>, c'est-à-dire dont la fréquence d'oscillation est voisine de la fréquence série du quartz. L'avantage de ce type d'oscillateur est d'être moins sensible aux capacités parasites du montage. Au laboratoire UPR15, le choix initial entre les deux types d'oscillateurs a été basé sur le critère de la simplicité de fabrication, mais, une certaine expérience ayant été acquise, le développement d'un oscillateur de type série semble actuellement un projet réalisable.

Parmi les paramètres influents sur le fonctionnement de l'oscillateur, il est à signaler que la maximisation du paramètre  $\Phi$  va en général dans le sens de la diminution du gain. En effet, l'augmentation de  $G_s$  et la diminution de  $C_R$  font baisser ce gain. En revanche, la diminution

de  $\Gamma_F$  peut être utilisée pour améliorer le facteur  $\Phi$  sans préjudice pour le gain, mais avec une réduction de la bande passante de la microbalance, cette dernière étant comprise entre la fréquence propre du filtre de sortie,  $L_F // C_F$ , et la fréquence microbalance.

#### 5.3.4 Oscillateur expérimental

Le circuit électronique utilisé est un produit du fabricant BURR-BROWN, référencé OPA660. De par sa conception, son comportement est voisin de celui d'un transistor idéal et son paramètre caractéristique est la transconductance.

### 5.4 Régulation de température

#### 5.4.1 Introduction

L'objectif recherché est de maintenir une température d'entartrage constante sur la surface supérieure du quartz, en régulant la puissance électrique dans l'électrode de chauffage. De nombreux ouvrages théoriques et pratiques traitent du problème de la régulation qui reste l'objet d'améliorations conceptuelles<sup>102,103</sup>, telles que l'implémentation de méthodes non déterministes comme la logique floue. Notre problème étant cependant très classique, et pour réduire les temps de réglage et de mise au point, nous nous sommes appuyés sur la méthode la plus éprouvée et la plus répandue, qui est l'algorithme PID. Chacune des trois lettres P, I et D est reliée à un algorithme particulier : P pour la partie action proportionnelle, I pour la partie intégrale et D pour la partie dérivée.

Nous rappelons le principe général des régulations. A un instant  $t$ , un système reçoit une commande  $u(t)$ , et émet un signal de sortie  $y(t)$ . La régulation a pour objectif de rendre  $y(t)$  égal à la valeur de consigne  $y_c(t)$ , c'est-à-dire d'annuler l'erreur  $e(t)$  définie par :  $e(t) = y_c(t) - y(t)$ . Pour l'action proportionnelle P avec bande proportionnelle  $e_{BP}$ ,  $u(t)$  est définie par :

$$u(t) = u_0 + (u_{\max} - u_0) \frac{e(t)}{e_{BP}}$$

$u(t)$  est proportionnel à  $e(t)$ .  $e_{BP}$  est généralement négatif et l'action est maximale pour  $e(t) \leq e_{BP}$ . Le gain est défini par  $(u_{\max} - u_0)/e_{BP}$  et il est d'autant plus grand que la bande proportionnelle est étroite. La commande par action proportionnelle ne suffit pas pour réguler car, en général, l'équilibre s'obtient pour  $e(t)$  différent de zéro. L'action intégrale permet de corriger les lacunes de l'action proportionnelle.

Pour l'action intégrale I,  $u(t)$  est définie par :

$$u(t) = u_0 + \frac{1}{T_i} \int_0^t e(x) dx$$

A l'équilibre, cette régulation permet d'annuler l'erreur. La constante de temps intégrale  $T_i$  joue le rôle inverse du gain et l'action est d'autant plus forte que  $T_i$  est faible. En général, l'action intégrale est employée en correctif de l'action proportionnelle.

Pour l'action dérivée D,  $u(t)$  est définie par :

$$u(t) = u_0 + T_d \frac{de(t)}{dt}$$

Cette action a pour objet d'anticiper et d'amplifier l'action des régulations P et I.

Il existe de nombreuses variantes dans les trois formulations décrites ci-dessus. Ainsi, l'action dérivée ne peut pas être implémentée sous sa forme théorique, et est remplacée par l'action dérivée filtrée. Par ailleurs, la dérivée de l'erreur est parfois remplacée par la dérivée du signal  $dy(t)/dt$ . Les régulateurs mettant en œuvre les trois actions, ou leurs variantes, sont communément désignés PID.

Dans une étape préliminaire, nous avons développé un modèle analogique simple, de type PI sans action dérivée, comportant un amplificateur associé à deux capacités et quatre résistances. Son fonctionnement s'est avéré efficace mais limité en souplesse. Pour le montage définitif, nous avons préféré nous appuyer sur les modèles commerciaux, qui sont plus performants et peuvent être commandés à distance. Le laboratoire UPR15 utilise depuis plusieurs années des régulateurs du constructeur WATLOW, aussi avons-nous porté notre choix sur un produit de cette marque.

#### **5.4.2 Description du régulateur WATLOW988**

Le régulateur WATLOW que nous avons choisi est référencé 988-22C0-0URG. Il comporte deux entrées analogiques et une sortie numérique, et il propose en option un module de connexion série RS232, permettant la communication avec un logiciel sur ordinateur. Cette dernière fonctionnalité permet de programmer en temps réel tous les registres internes de l'appareil.

Les deux entrées sont dites universelles, c'est-à-dire qu'elles permettent la connexion de quatre types de capteurs : sonde de platine, thermocouple (J, K, T, N, E, C, Pt2, R, S, B), boucle de courant (0-20 mA, 4-20 mA) et tension (0-50 mV, 0-5 V, 1-5 V, 1-10 V). La sélection entre les capteurs s'effectue d'abord par un interrupteur mécanique, puis par la programmation d'un registre de l'appareil.

Le régulateur possède un sonde de platine interne, placé près des points de connexions sur les entrées analogiques, permettant d'accéder à la température de soudure froide des thermocouples standards connectés. Il est impératif que la liaison jusqu'à la soudure chaude soit alors réalisée par des fils qui conservent la continuité métallique. Pour notre montage, nous avons considéré que le maintien de la continuité entre le quartz et le régulateur était trop contraignante et qu'il était préférable de déporter la soudure froide en un point situé près du quartz. Ce choix impose alors de connaître la température du point déporté et c'est la raison

justifiant la deuxième entrée du régulateur. Une sonde de platine, logée près de la soudure froide, est reliée à cette entrée. Il est à noter que la valeur mesurée n'intervient pas dans l'algorithme de régulation. Les régulations de type cascade, fonctionnant avec plusieurs entrées et implémentées dans l'appareil, n'ont pas été utilisées. La première entrée analogique du régulateur est connectée sur l'arrivée du thermocouple et effectue la lecture de la f.e.m. Cette valeur est ensuite utilisée par l'algorithme pour réguler le niveau de sortie de l'appareil. La température de la soudure froide, mesurée par la sonde de platine, est utilisée par notre logiciel sur ordinateur pour fixer la température de consigne. Par exemple, pour 63 °C souhaité sur le quartz, la consigne est fixée à 33 ou 42 °C, si la soudure froide est respectivement à 30 ou 21 °C. Cependant, le couple Or-Nickel n'est pas un thermocouple standard et sa f.e.m n'est pas directement convertible par le régulateur. La reprogrammation des tables internes du régulateur étant trop onéreuse, nous avons envisagé trois approches pour résoudre ce problème :

#### **- Fonctionnement en régulation de tension et amplification analogique**

Le thermocouple est branché à l'entrée d'un amplificateur externe de gain 1000, et la f.e.m se trouve convertie en un signal évoluant dans la gamme 0-1 V. Ce signal est envoyé sur la première entrée du régulateur, programmée en capteur de tension 0-5 V. La prise en compte de la température de soudure froide, du gain de l'amplificateur et du coefficient de sensibilité du thermocouple Or-Nickel est effectuée par le programme sur ordinateur, qui ajuste la tension de consigne de telle sorte que le quartz soit à la température souhaitée. Initialement, cette méthode, avec ajustement permanent de la consigne, nous semblait potentiellement génératrice d'instabilités. Dans la pratique, il n'en est rien, car la consigne suit l'évolution de la température de soudure froide, qui elle-même ne varie que très lentement. Une facilité ergonomique autorisée par cette option est l'affichage de la température vraie sur la face avant du régulateur.

Nous avons réalisé des essais avec un amplificateur classique à deux étages, sur lequel un système permet de caler le zéro en sortie, quand l'entrée est en court-circuit. L'appareil est conçu à l'origine pour les signaux alternatifs, et le réglage d'offset n'est pas d'une grande stabilité, montrant une dérive sous l'influence de la température. Pour mettre en œuvre une amplification analogique, l'emploi d'un autre appareil, spécialement conçu pour les faibles tensions continues, est donc indispensable. A la dérive près, la régulation a cependant correctement fonctionné. Cette option n'a cependant pas été retenue.

#### **- Fonctionnement en régulation de tension et amplification numérique**

La deuxième approche, variante de la précédente, effectue l'amplification numérique de la f.e.m. Cette dernière est lue sur une carte Analogique/Digitale (A/D) par un logiciel installé sur ordinateur, avant d'être amplifiée d'un gain 1000 puis d'être renvoyée sur une carte

Digitale/Analogique (D/A). La stabilité est excellente et la précision est celle de la carte D/A sur 12 bits, soit 1/2048. L'inconvénient est la constante de temps, de l'ordre de 0,3 s, introduite entre la lecture et l'écriture. Nous n'avons pas étudié la fonction de transfert de la boucle de régulation, mais nous avons constaté que les filtres insérés dans celle-ci suffisaient à annuler les effets du décalage. Cette option s'est révélée compatible avec le fonctionnement de la régulation mais elle est apparue trop lourde et n'a pas été retenue.

#### **- Fonctionnement en régulation de température avec thermocouple simulé**

Dans cette approche, le régulateur fonctionne classiquement en régulation de température, la f.e.m étant lue sur la première entrée, configurée en thermocouple de type S. La précision maximale revendiquée par le constructeur étant 0,1 °Fahrenheit, et pour augmenter la dynamique de réponse, nous avons utilisé ce type de thermocouple qui a la sensibilité la plus faible : 5-10  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  (Figure III-5). La température de consigne est alors calculée par le logiciel pour compenser la différence de réponse entre le thermocouple réel et celui de type S. Pour réaliser ce calcul, la table de conversion du thermocouple S est intégrée dans le logiciel sur ordinateur sous forme d'un polynôme de degré neuf. Le logiciel prend également en compte la température interne du régulateur, la sensibilité n'étant pas constante et augmentant de 10% entre 10 °C et 40°C. Dans cette option, la face avant du régulateur ne peut plus être utilisée pour lire la température, car elle affiche un résultat intermédiaire de conversion de température. Cependant, cette option a été retenue pour sa simplicité de montage.

Toutes les complications de principe sont reportées dans le logiciel sur ordinateur, qui tient compte finalement de la température de la soudure froide, et des sensibilités des thermocouples Or-Nickel et de type S. Il réajuste, si besoin, la température de consigne quand la température de la soudure froide évolue. Les communications en lecture et écriture avec le régulateur sont toutes effectuées par la liaison RS232.

#### ***5.4.2.1 Sortie du régulateur***

Comme pour la majorité des régulateurs, la sortie du Watlow fonctionne en mode tout ou rien, donnant un signal de type TTL. Les transitions entre les niveaux haut et bas sont synchronisées sur les passages à zéro du courant alternatif du secteur. Classiquement, le signal commande un bloc électrique de puissance par l'intermédiaire d'un circuit électronique de type Triac ou Thyristor, jouant le rôle d'interrupteur. Le bloc électrique étant alimenté par le courant alternatif du secteur, la synchronisation de la régulation sur les passages à zéro permet d'éviter les discontinuités de courant et la création de surtensions parasites aux bornes des inductances résiduelles du circuit de chauffage. Un seul sens, positif ou négatif, du passage à zéro étant utilisé, le signal de sortie alterne au maximum 25 valeurs hautes et basses en une seconde, soit une fréquence maximale de 25 Hz. Initialement, nous pensions que l'inertie thermique du quartz était suffisante pour filtrer les pulsations de la régulation, mais, à la fréquence de régulation de 25 Hz, la fluctuation de température à la surface du quartz reste

supérieure à 5 °C. Il était donc indispensable de filtrer la puissance de chauffage, et la méthode la plus simple est alors de filtrer le signal de faible puissance qui est la commande issue du régulateur. Le type de signal change alors de nature puisqu'il devient analogique au lieu de numérique. Le circuit électronique de type Triac entre la commande et la puissance doit alors être remplacé par un amplificateur.

L'implémentation exacte de l'algorithme PID à l'intérieur du régulateur n'est pas fournie par le fabricant, mais les trois paramètres suivants peuvent être modifiés : bande proportionnelle, constante de temps d'intégration, et constante de temps dérivée. Les valeurs optimales de ces paramètres ne peuvent donc s'obtenir que par essais successifs, mais il est à noter que l'inertie thermique du quartz étant très faible, le paramètre « constante de temps dérivée » doit être très faible, voire nul. Par ailleurs, il existe une fonction de moyenne glissante, sur plusieurs secondes, du signal d'entrée du régulateur, qui a pour effet de filtrer la tension issue du thermocouple.

Les essais ont montré que la régulation fonctionnait correctement avec les valeurs suivantes : 40 (°Fahrenheit) environ pour la bande proportionnelle, 0,20 (min.) environ pour la constante d'intégration et 0 (min.) pour la constante dérivée, le temps de filtrage en moyenne glissante étant fixé à 5 secondes. La première montée en température prend ainsi environ une minute. Figure III-13, nous montrons l'histogramme des mesures de température, effectuées toutes les 5 secondes, pendant 2 heures d'expérience de régulation à 60°C. Les mesures ont été faites sur le thermocouple à l'aide du multimètre K2000, puis converties en °C. Le débit d'eau est de 0,3 l/min, correspondant à un régime hydrodynamique laminaire.

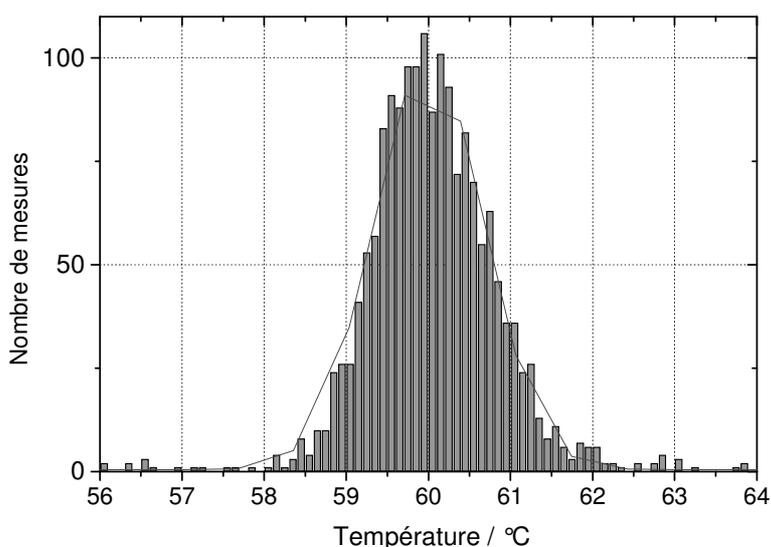


Figure III-13 : Histogramme des mesures en régulation de température.

La valeur moyenne mesurée est :  $60,05 \pm 0,66$  °C. Initialement, il existait un biais de  $-0,7$  °C entre la moyenne et la consigne, dû aux erreurs d'arrondi dans les conversions. Ce biais est actuellement compensé dans le programme sur ordinateur. L'écart-type est par contre intrinsèque au montage, et il indique le niveau de stabilité de la régulation. La valeur obtenue est inférieure à  $0,7$  °C, et peut être considérée comme acceptable. L'optimisation n'a cependant pas été réellement effectuée, et une amélioration est encore envisageable.

#### **5.5 Montage électrique général**

Le cristal de quartz se trouve donc équipé de trois couples d'électrodes soumises à des tensions caractéristiques très différentes :  $0,010$ - $1$  V alternatif à  $6$  MHz pour l'excitation piézoélectrique,  $0$ - $1$  mV continu pour le thermocouple de mesure de température et  $5$ - $20$  V continu pour le chauffage. Par ailleurs, le signal de mesure de température doit être relié au système de chauffage pour permettre le fonctionnement de la boucle de régulation. De par le montage mécanique des électrodes, il existe une connexion électrique entre l'électrode d'excitation supérieure et le thermocouple d'une part, et le chauffage et l'électrode d'excitation inférieure d'autre part. Il apparaît donc que la boucle de régulation crée un court-circuit entre les deux électrodes de l'excitation piézoélectrique, et qu'il est indispensable d'insérer une coupure faradique dans cette boucle. Le module de régulation est cependant conçu de telle sorte que l'entrée de lecture de la f.e.m du thermocouple s'effectue par deux amplificateurs haute impédance supérieure à  $2$  M $\Omega$ . Cette quasi-isolation est tout à fait suffisante pour ne pas perturber l'entretien de la vibration piézoélectrique par les deux électrodes d'excitation.

Dans le montage actuellement décrit, il existe quatre modules ayant chacun un système d'alimentation électrique indépendant branché sur le secteur : l'ordinateur, l'oscillateur, le boîtier Watlow et le module de chauffage. La masse du secteur est alors une référence de potentiel commune pour tous les modules. Par ailleurs, pour garder la compatibilité électrique avec les autres montages d'électrochimie, nous avons fait le choix, dans le boîtier de l'oscillateur, de fixer la masse du secteur sur l'électrode d'excitation immergée. L'électrode d'excitation inférieure, dans l'air, est alors connectée à un amplificateur à travers une impédance d'entrée valant typiquement quelques M $\Omega$ . Cette électrode dans l'air est également soumise au courant d'effet Joule due à la différence de potentiel imposée par le module de chauffage, valant  $10$  à  $30$  Volts et établie entre les extrémités de l'électrode. Le module de chauffage étant alimenté par le secteur, l'un des points de connexion du chauffage sur l'électrode inférieure est à la terre du secteur et l'autre à un potentiel de  $10$  à  $30$  Volts au dessus de ce potentiel, ce qui signifie qu'il est à la même différence de potentiel par rapport à l'électrode immergée. Nous rappelons que le quartz de  $300$  microns d'épaisseur est posé sur un support en résine époxy ou en polymère standard, et que la colle utilisée pour l'isolation

électrique est également un polymère. La colle est un matériau absorbant l'eau, et sa conductivité augmente sensiblement avec l'absorption. Finalement, la résistance entre l'électrode inférieure et l'électrode supérieure, par l'intermédiaire de la colle, devient inférieure à 5 M $\Omega$ . Cette valeur apparaît importante, mais elle permet le passage d'un courant de 2  $\mu$ A quand le potentiel de chauffage vaut 10 Volts. De par la forte dissymétrie des lignes de champ dans la solution, ce courant se répartit essentiellement aux bords de l'électrode immergée, sur lesquels se produit alors un entartrage électrochimique significatif. La germination du tartre n'est alors plus d'origine thermique. Pour garantir un entartrage purement thermique, nous avons dû procéder à quelques adaptations du montage.

Nous avons donc dû découpler la sortie du module d'alimentation du chauffage de la terre, et nous avons donc choisi un module avec transformateur à bobinages séparés, qui élimine toute liaison électrique entre l'entrée et la sortie. Le modèle retenu est un appareil du commerce référencé Convergence 400. Le châssis de l'appareil est cependant relié à la terre pour garantir la sécurité de l'utilisateur. Ce type d'alimentation fonctionne comme un potentiostat, et fournit un potentiel de sortie régulé par rapport à un potentiel de commande, les deux potentiels, de commande et de sortie, ayant un point commun à zéro volt. Le potentiel de commande étant issue du module de régulation, la terre du secteur se trouve remise en jeu dans la partie chauffage si aucune modification supplémentaire n'est effectuée. L'approche la plus directe est d'insérer un transformateur d'isolement dans l'alimentation du module de régulation. Cependant, comme nous l'avons signalé plus haut, l'impédance de l'entrée du thermocouple n'est que de 2 M $\Omega$ , et par ailleurs, la liaison RS232 avec l'ordinateur contient un fil de masse, lui-même relié à la terre. Une autre approche, que nous avons finalement retenue, est de couper la liaison faradique entre le bloc de régulation et le module de chauffage, c'est-à-dire de supprimer la continuité électrique du signal de commande. Cette démarche s'est avérée assez simple à mettre en œuvre, car le signal de sortie du régulateur est de type TTL, donc numérique, et parfaitement adapté au montage sur un optocoupleur. Nous rappelons que l'optocoupleur convertit le potentiel électrique en lumière puis le transmet dans un bloc de sortie et le reconvertit en potentiel, tout en assurant une isolation complète entre l'entrée et la sortie. Les niveaux d'entrée et de sortie ne sont pas parfaitement proportionnels mais ce point ne pose pas de problème en signal numérique.

Il n'existe alors plus de connexion électrique directe entre les électrodes supérieure et inférieure, mais le signal d'excitation à 6 MHz a la caractéristique de pouvoir se propager à travers les capacités parasites du montage. Le module de chauffage se trouve alors être un passage privilégié, car le transformateur interne présente une capacité de plusieurs centaines de picofarad entre l'entrée et la sortie, ce qui correspond à une impédance de quelques centaines d'ohms, suffisamment faible pour bloquer le fonctionnement de l'oscillateur. Il faut donc mettre en place une isolation spécifiquement haute fréquence qui doit cependant

conserver la continuité électrique et qui ne peut donc être réalisée que par une inductance. Commercialement, il n'existe pas d'inductance pure car une capacité parasite est toujours présente en parallèle de l'inductance, et l'inductance réagit en fait comme un circuit résonant, du type communément appelé « circuit bouchon ». A la fréquence de résonance d'un tel circuit, l'impédance est maximale. Nous avons donc choisi une inductance de valeur nominale 22  $\mu\text{H}$ , dont la capacité parallèle est environ 13 pF, ce qui confère une fréquence de résonance de 9,3 MHz. Nous avons ensuite ajouté une capacité variable additionnelle en parallèle de l'inductance, qui permet d'abaisser la fréquence de résonance de l'ensemble à 6 MHz. De façon concrète, la valeur de la capacité variable est ajustée à l'aide d'un analyseur de réseau HP4194 de sorte que le maximum du pic de résonance se situe à 6 MHz. La valeur de la capacité additionnelle est alors théoriquement 18 pF. Placé au plus près du quartz dans chacun des deux fils de connexion entre l'électrode inférieure et le module de chauffage, le circuit, ainsi composé de l'inductance et de la capacité, ajoute deux impédances d'environ 15 kilohms chacune, ce qui est suffisant pour permettre le fonctionnement de l'oscillateur. Le plan du montage est donné Figure III-14.

### 6. Résultats expérimentaux.

#### 6.1 Influence de la température sur la fréquence du quartz

La caractéristique principale de la coupe AT est d'être très peu sensible aux variations de température. En principe, la sensibilité de la fréquence en fonction de la température est nulle à 20 °C, et de l'ordre de 40 ppm à 100 °C, ce qui, pour un quartz 6 MHz, correspond à 240 Hz et une sensibilité moyenne de 3 Hz/°C. Pour un quartz à 10 MHz, King obtient la valeur voisine de -1,8 Hz/°C entre 23 °C et 110 °C. Au laboratoire UPR15, D.Bouché-Pillon<sup>10</sup> et K.Bizet<sup>13</sup> ont réalisé plusieurs vérifications de sensibilité pour des quartz montés sur leur support, mais ils ont obtenu des valeurs assez éloignées des valeurs théoriques. Entre 25 et 35 °C, K.Bizet a mesuré des valeurs comprises entre 10 Hz/°C et 120 Hz/°C. De plus, elle a noté que la sensibilité n'était pas constante suivant les quartz, et qu'elle dépendait fortement de la température pour un même quartz.

Nous avons étudié comment évoluait la sensibilité en température des quartz que nous avons fabriqués. Pour toutes les mesures réalisées, les quartz étaient montés dans leur configuration définitive, c'est-à-dire collés sur le support époxy et équipés de toutes les connexions électriques. Les mesures de température ont été réalisées avec le thermocouple surfacique monté sur le quartz.

La Figure III-15 de gauche montre la réponse en fréquence pour un quartz chauffé par un fer à souder placé, d'une part près de la face avant équipée du thermocouple, et d'autre part près de la face arrière équipé de la résistance de chauffage. La sensibilité est de -35 Hz/°C, pour le chauffage avant, et de -18 Hz/°C pour le chauffage arrière.

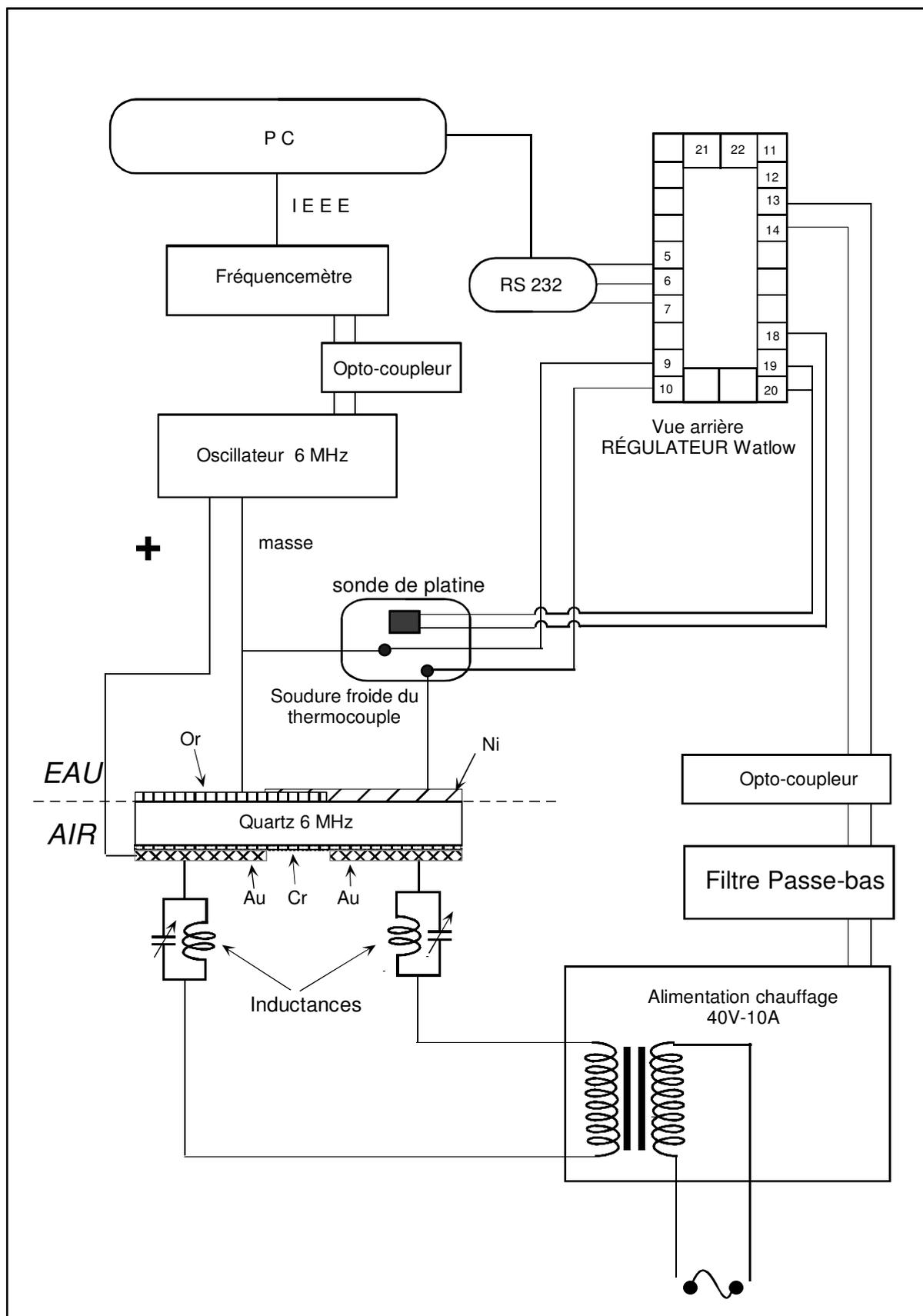


Figure III-14 : Schéma du montage électrique général.

Sur le second graphique, la sensibilité est mesurée pour le quartz installé dans la cellule à jet, chauffé par sa résistance intégrée, dans trois configurations différentes : sans liquide, avec un débit nul, et avec un débit de 0,63 l.min<sup>-1</sup>. La sensibilité en température devient positive et vaut respectivement : 90, 132 et 155 Hz/°C. La valeur est donc croissante avec le débit du liquide, c'est-à-dire avec la puissance de chauffage.

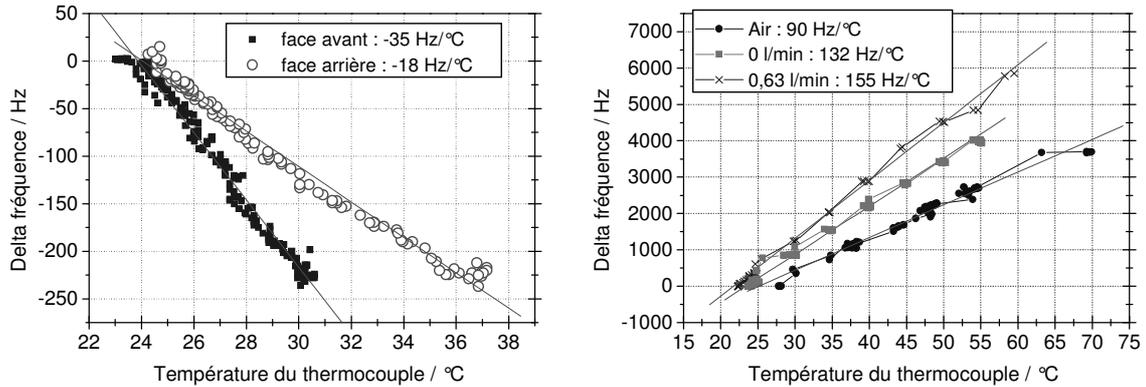


Figure III-15 : Sensibilité en température de la fréquence du quartz.

Il est possible que l'écart entre la théorie et les mesures soit dû à une imprécision dans la coupe des quartz, mais l'hypothèse d'une influence du support est également envisageable. En effet, nous rappelons que la fréquence parallèle est donnée par la relation :

$$f_p = \frac{n}{4h} \sqrt{\bar{c}_{66}} \rho$$

$h$  étant la demi épaisseur du quartz. La dépendance au premier ordre de la fréquence en fonction de la température s'obtient par la dérivée logarithmique de cette relation :

$$\frac{d f_p}{d T} = f_p \left( \frac{1}{2 \bar{c}_{66}} \frac{d \bar{c}_{66}}{d T} - \frac{1}{h} \frac{d h}{d T} - \frac{1}{2 \rho} \frac{d \rho}{d T} \right)$$

Pour la coupe AT, la relation précédente s'annule à la température ambiante. Le terme de dilatation volumique,  $(d \rho / d T)$ , est estimé à contraintes externes nulles, ce qui ne correspond pas à la configuration expérimentale, où la présence d'un joint d'étanchéité contrarie le libre déplacement du cristal.

Quelle que soit l'origine de la forte sensibilité de la fréquence en fonction de la température, elle apparaît comme une contrainte inévitable qui doit être prise en compte dans la mise au point des expériences. Hormis les expériences courtes ou avec une forte masse déposée, toutes les mesures par microbalance effectuées au laboratoire UPR15 le sont sur des montages équipés de régulations thermiques, à la fois sur le quartz et sur l'électronique. L'amplitude du bruit d'origine thermique est ainsi réduit à moins de 1 Hz. Dans notre montage, il existe déjà une régulation thermique qui s'effectue sur la température de la face immergée du quartz. De

par l'épaississement du dépôt, la puissance de chauffage décroît en cours d'expérience, induisant les diminutions de la température moyenne et du gradient de température. De par la Figure III-15, le biais en fréquence dû à la température est alors plus faible en fin d'expérience qu'au début. Nous avons estimé qu'au cours d'une expérience de dépôt de tartre provoquant une baisse de fréquence de 50 kHz, la variation du biais était inférieure à 1 kHz. Globalement, l'incertitude de mesure due à l'élévation de température du quartz peut être estimée inférieure à 2%, ce qui est une valeur acceptable. Dans l'avenir, il est envisageable d'améliorer la précision de la mesure par une calibration minutieuse de la réponse du quartz en fonction des paramètres de température, valeur moyenne et gradient. Pour que ce travail soit efficace, il faut cependant qu'il soit effectué sur un montage définitif. Les améliorations dans les connexions et le support de quartz doivent donc être effectuées préalablement.

#### **6.2 Effet d'une forte température sur la structure cristalline des quartz**

Dans trois types de situations dans lesquelles le quartz était soumis à une forte température, voisine de 500 °C, nous avons constaté une modification particulière et inattendue de la structure du cristal. La première situation s'est produite en cours d'expérience, après désamorçage de la pompe d'alimentation de la solution, qui a provoqué une brutale élévation de température du cristal. La deuxième situation est survenue pendant la phase de chauffage des quartz précédant le dépôt sous vide des électrodes en nickel. Le chauffage améliore l'adhérence du dépôt, mais, à l'époque, nous maîtrisions très mal la température réellement atteinte par le quartz, et les calibrations ultérieures nous ont montré que celle-ci avait dépassé plusieurs fois 450°C. Dans une troisième situation, l'équipe du laboratoire UPR15 réalisant les dépôts de SnO<sub>2</sub> sur quartz, a constaté que plusieurs des quartz avaient subi une modification de structure cristalline pendant le dépôt. Dans la méthode utilisée pour ces dépôts, le substrat est porté à une température comprise entre 480 °C et 510 °C.

Dans les trois cas décrits, la modification cristalline se manifeste par une perte apparente des propriétés piézoélectriques du quartz, qui ne permet plus le fonctionnement des oscillateurs. Il apparaît, par mesure à l'analyseur de réseau HP4194A, que la fréquence de vibration est déplacée de 6 MHz à 8,8 MHz. Nous avons alors pensé que les quartz avaient subi un changement de phase alpha-bêta, bien que la température de transition, 573 °C, est sensiblement supérieure à celles effectivement imposées aux quartz. Par deux mesures de diffraction optique, nous avons alors vérifié que les quartz modifiés étaient toujours en phase alpha. Finalement, nous avons constaté que la fréquence de 8,8 MHz correspond à celle d'un quartz ayant l'angle de coupe +35°15' au lieu de -35°15', le quartz semblant avoir subi une inversion de rotation liée au chauffage.

L'apparition d'une forme cristalline inversée sans rupture de cristal apparaissait alors similaire au phénomène de maclage observé dans les quartz naturels. La création artificielle de macles par contraintes mécaniques a été étudiée par Boy et Guzzo<sup>104</sup>, et Cross et Newnham<sup>105</sup> ainsi

que par Anderson et al.<sup>106</sup>, qui ont proposé une méthode de maclage par chauffage avec laser CO<sub>2</sub>. Les japonais Uno et Noge<sup>107-110</sup> ont repris cette méthode par laser, et ont montré qu'un maclage apparaissait si le quartz était de préférence en coupe AT, avec un dépôt de nickel ou de chrome à sa surface, et soumis une température comprise entre 480 et 550°C avec un fort gradient thermique. Les auteurs montrent également une courbe qui indique que la température d'apparition du phénomène est inversement proportionnelle au gradient thermique. Ils attribuent le phénomène à une inversion de l'axe  $Ox$ , et estiment que les macles sont de type dauphiné plutôt que brésilien. Le problème plus concret de l'existence d'un protocole thermique permettant de retrouver la structure initiale des quartz n'est, par contre, jamais abordé dans la littérature. A l'origine, nous ignorions l'origine et la portée du phénomène observé, mais les travaux cités nous ont montré qu'il n'était dû qu'à certaines circonstances exceptionnelles, rencontrées de façon marginale dans notre travail. De plus, nous avons pu éviter que ce problème ne se reproduise en limitant la température des quartz déjà métallisés sur une surface. En appliquant la théorie de Uno, il serait possible d'obtenir une estimation de cette température limite à partir de la détermination préalable du gradient thermique dans le quartz.

#### **6.3 Profil de température à la surface du quartz**

A partir de l'analyse hydrodynamique décrite en 3.2, il apparaît que le flux thermique au voisinage du quartz s'effectue principalement par conduction thermique dans la couche limite de liquide. Par ailleurs, la forme des électrodes a été choisie de sorte que la densité de courant dans l'électrode chauffante soit aussi homogène que possible. Dans ce cas, la puissance de chauffage est également homogène sur l'électrode, et, en régime permanent, elle est égale à la puissance de refroidissement. Cette dernière étant proportionnelle au gradient thermique et l'épaisseur de la couche limite étant constante, la température apparaît théoriquement homogène sur l'électrode. Ce raisonnement est à l'origine du choix de la cellule à jet et nous espérons pouvoir le confirmer par des mesures ou une simulation numérique.

La mesure du profil de température sur le quartz peut s'effectuer par le dépôt d'une résine thermochrome sur sa surface, une analyse colorimétrique permettant alors d'accéder au profil de température. Ce type de produit se fabrique sur commande pour toute gamme de température, par exemple 40-80°C ou plus finement 55-65°, mais il n'est pas accessible en petite quantité, ce qui rend son coût prohibitif. Nous n'avons donc pas pu mettre cette approche en pratique, et aucune mesure expérimentale du profil de température n'a été réalisée.

Une simulation numérique peut être réalisée en effectuant deux calculs successifs : d'abord la puissance de chauffage, ensuite le refroidissement dans la couche limite. A l'aide du code d'éléments finis *Modulef*, la mise en œuvre n'est pas immédiate et demande un certain nombre de développements qui n'ont pas été achevés.

## **6.4 Expériences d'entartrage thermique**

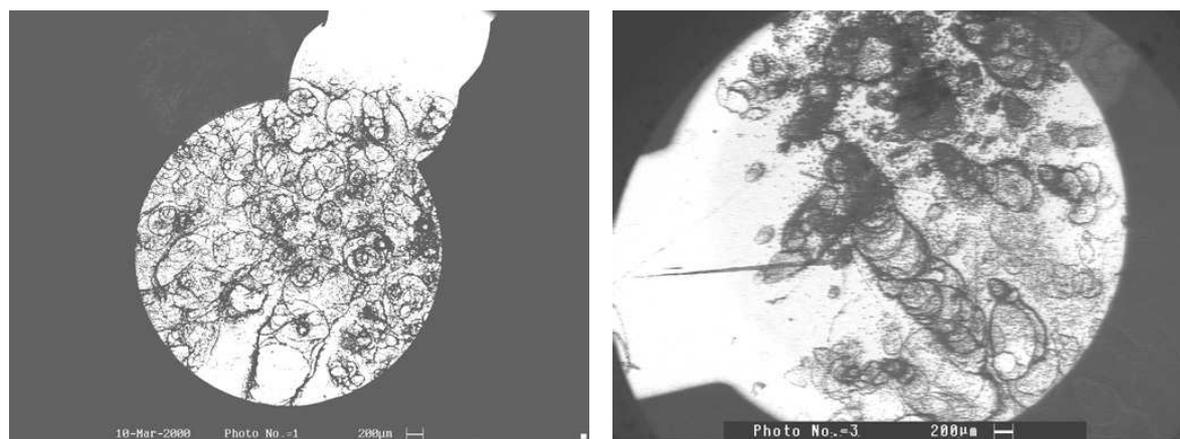
### **6.4.1 Conditions expérimentales**

Nous avons utilisé des solutions carboniquement pures, de 20 °F ou 30 °F, dont les pH d'équilibre (définition 1.3.1) sont respectivement de 7,08 et 6,90. Au début des expériences, le pH des solutions était remonté au pH d'équilibre, par agitation mécanique du bain, puis il évoluait librement sans contrôle particulier, hormis pour une expérience particulière que nous indiquerons plus bas. En cellule à jet, le débit était maintenu dans le domaine du régime laminaire, c'est-à-dire inférieur à 0,5 l/min. Les expériences ont été effectuées majoritairement avec régulation de la température d'électrode, mais quelques-unes l'ont été à puissance de chauffage constante.

### **6.4.2 Mise en évidence du phénomène de dégazage de l'air dissous**

#### **6.4.2.1 Présentation du problème de dégazage à chaud des gaz dissous**

L'un des problèmes qui est apparu au cours des expériences d'entartrage est la création de bulles à la surface de l'électrode de travail. Ces bulles sont provoquées par la diminution de solubilité de l'oxygène et de l'azote dissous dans l'eau, et elles apparaissent de façon importante à partir de 60 °C. Nous avons constaté que ces bulles jouaient un rôle prépondérant dans les conditions d'entartrage. Elles interviennent en particulier dans la première étape de germination du carbonate de calcium, c'est-à-dire le moment où se créent les premiers cristaux à la surface de l'électrode de travail.



*Figure III-16 : Dépôts de tartre au cours de la période de germination.*

Quand les bulles atteignent une taille visuellement perceptible, c'est-à-dire quelques centaines de µm de diamètre, les premiers cristaux apparaissent à la surface, révélés par la baisse de fréquence de la microbalance. L'observation ultérieure au MEB, il apparaît que le tartre

reproduit la cartographie des bulles présentes dans l'expérience, en montrant une répartition en cercles bien apparents (Figure III-16).

Dans la suite de l'expérience, les premiers cristaux poursuivent leur croissance cristalline et parallèlement de nouveaux cristaux se créent sur l'électrode. Cette deuxième partie de l'expérience reste également influencée par la présence des bulles, car la croissance cristalline s'effectue en général en-dessous des bulles.

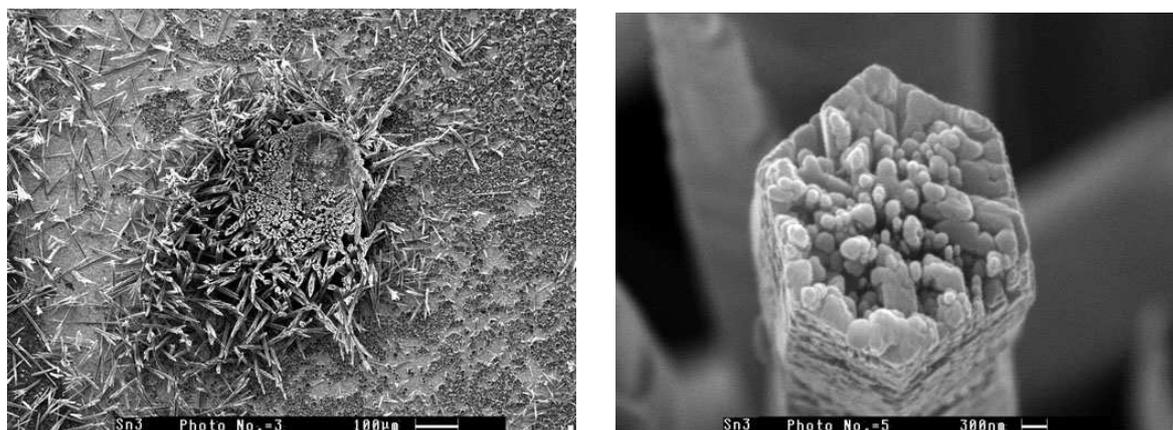


Figure III-17 : Dépôt d'aragonite formant pied de bulle, et aiguille d'aragonite.

Nous pouvons voir sur l'image de gauche, Figure III-17, le dépôt de tartre accumulé en dessous d'une bulle, la forme de cette dernière ayant défini la forme du dépôt. Le dépôt apparaît composé d'aiguilles d'aragonite. Nous voyons, sur la photo de droite, une de ces aiguilles, dont l'aspect tronqué semble montrer que la présence de la bulle empêche la croissance classique en aiguille pointue. L'inconvénient majeur de ce type de dépôt d'aragonite est qu'il engendre un très fort amortissement de la microbalance et qu'il empêche la prolongation des expériences de mesure de masse au-delà de quelques dizaines de minutes.

La zone intérieure des cercles de bulles révèle à la fois une plus grande densité de cristaux et une plus grande taille pour ceux-ci. L'interface bulle-liquide est donc la zone privilégiée de la formation du tartre, et cette observation n'est pas très surprenante, car les caractéristiques physico-chimiques de l'interface sont différentes de celles existant au sein de la solution, la seule diminution de refroidissement due à la présence d'une bulle étant déjà une explication de la présence des premiers cristaux sur le bord de celle-ci. Il existe plusieurs études effectuées par différents auteurs qui montrent que, par les phénomènes de diffusion entre le liquide et le gaz, les concentrations de réactifs à l'interface suivent des lois très particulières, accessibles uniquement par une approche locale. Nous n'avons pas repris ces études de façon détaillée, car nous avons d'abord voulu avoir si ce phénomène était caractéristique des dépôts de tartre dans les canalisations.

#### (a) Expérience d'entartrage en tuyau

Sans microbalance, nous avons donc fait passer de l'eau froide dans un tuyau de cuivre immergé dans un bain maintenu à 90 °C. Après 48h d'immersion, nous avons ouvert le tuyau et remarqué la présence de tartre déposé sur la paroi intérieure

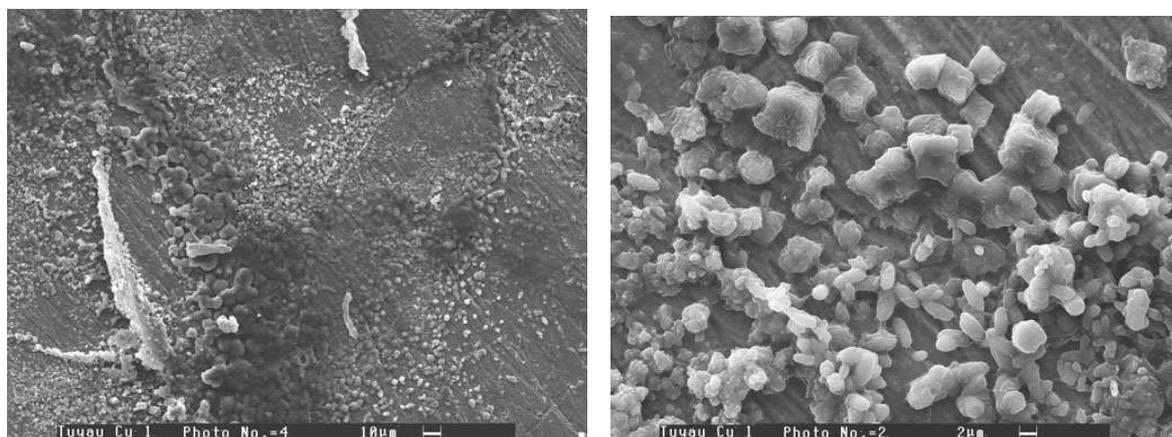


Figure III-18 : Vues globale et détaillée de dépôts de carbonate de calcium sur la paroi intérieure d'un tuyau.

Par observation au microscope à balayage, nous avons constaté que le dépôt présentait une morphologie mal structurée mais sans signe de présence de bulles, les zones de dépôt n'ayant pas de forme circulaire affirmée (Figure III-18 ).

#### (b) Entartrage thermique sur électrode d'or massive

Nous avons également effectué des expériences d'entartrage, en cellule à jet, sur une électrode d'or massive, de 5 mm de diamètre, en remplacement du quartz, la surface ayant été polie au papier 1200 puis à l'alumine 5 $\mu$ . De façon surprenante, la quasi-totalité des expériences s'est effectuée sans présence de bulles (Figure III-19), ce qui a confirmé que l'entartrage thermique était réalisable en cellule à jet sans formation de bulles.

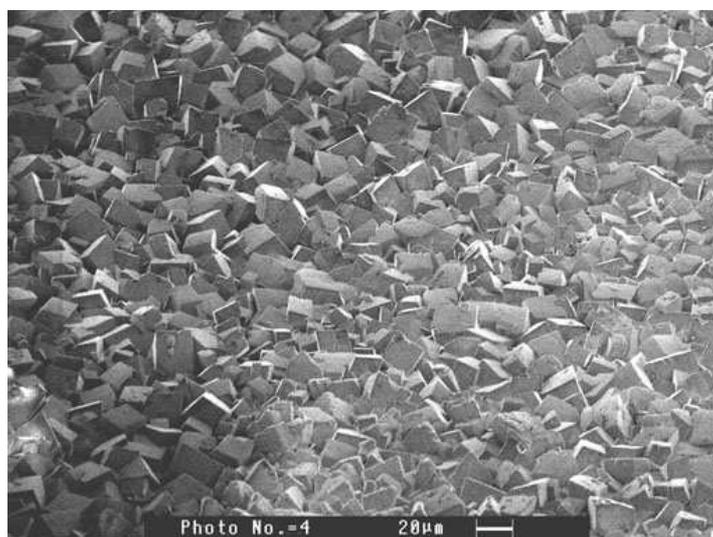


Figure III-19 : Dépôt thermique de carbonate de calcium sur électrode massive.

D'un autre côté, les industriels associés au projet nous ont indiqué qu'après avoir effectué des mesures de concentration en oxygène sur l'eau de refroidissement des échangeurs thermiques, ils estimaient que les gaz dissous disparaissaient rapidement et que l'eau pouvait être considérée comme désaérée sur la majorité de son parcours. Ces éléments nous ont donc conduit à considérer que la présence de bulles n'était pas un phénomène inhérent à l'entartrage thermique et qu'il était plus intéressant de chercher à les supprimer que de comprendre précisément leur influence et les mécanismes qu'elles mettent en jeu.

#### *6.4.2.2 Traitements envisagés pour supprimer le dégazage*

L'entartrage sur une électrode en or étant possible si le matériau est massif, il apparaît que la nature de ce matériau n'est pas le facteur prépondérant de la création des bulles. Nous avons déjà pu constater ce fait, en utilisant des quartz recouverts d'une électrode en oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> ou en nickel, qui nous avaient fourni des résultats expérimentaux comparables à ceux obtenus pour des quartz à électrodes d'or, à savoir la création de bulles en surface quand la température atteint 60 °C. Pour essayer d'éliminer le phénomène d'apparition des bulles, nous avons recherché des solutions dans trois voies différentes : la modification de la géométrie de la cellule, le dégazage de la solution et le traitement de la surface de l'électrode.

##### *(a) Expérience en cellule hydrodynamique longitudinale*

De par la construction de la cellule à jet, la vitesse du liquide est nulle au centre de l'électrode, et le mouvement convectif permettant de décoller les bulles de la surface est très faible. Nous avons donc développé une cellule à circulation longitudinale, dans laquelle la composante de la vitesse du liquide, tangentielle à la paroi, reste très élevée. Malgré un débit important de l'ordre de 9 l/min, nous avons constaté que la vitesse du liquide n'empêchait pas la formation des bulles. Quand leur diamètre atteint quelques dixièmes de millimètres, elles sont entraînées par le flux, mais donnent aussitôt naissance à la création de nouvelles bulles. Après l'expérience, l'observation au MEB montre des cristaux déposés prioritairement en cercles, de la même façon qu'en cellule à jet. Nous avons considéré que les bulles étaient, là aussi, à l'origine de la formation du tartre, et que les mécanismes n'étaient pas fondamentalement différents de ceux intervenant dans une cellule à jet.

##### *(b) Dégazage préalable de la solution de carbonate de calcium*

Nous avons également cherché à dégazer la solution, c'est-à-dire à supprimer l'air dissous à l'origine de la formation des bulles. En première analyse, la démarche est simple et consiste à remplacer l'atmosphère d'air par une atmosphère d'argon en effectuant un bullage prolongé de la solution. Ce faisant, nous remplaçons l'air dissous par de l'argon dissous, dont la solubilité est proche de celles de l'oxygène et de l'azote, et les expériences aboutissent également à la formation de bulles, composées d'argon au lieu de l'air. Une autre approche consisterait à faire bouillir l'eau de la solution pour évacuer l'air dissous. Cependant, si ce traitement est effectué avant la dissolution du carbonate, nous nous retrouvons juste avant l'expérience dans

la même situation que précédemment avec une solution saturée en CO<sub>2</sub>, dont la remontée en pH nécessite de buller un gaz. Si la solution est bouillie après avoir été carbonatée, le tartre précipite en volume ce qui détruit la solution et interdit toute expérience. En revenant à la première approche de bullage d'un gaz, une solution reste cependant d'utiliser, à la place de l'argon, un gaz dont la solubilité dans l'eau est plus élevée à 60 °C qu'à 20 °C. Un gaz relativement courant ayant cette caractéristique est l'hélium, mais sa présence dans une expérience d'entartrage a été jugée trop exotique, et cette option n'a pas été retenue. Nous avons donc accepté la contrainte de travailler avec des solutions contenant du gaz faiblement soluble à chaud. De façon concrète, toutes les expériences ont été réalisées avec l'air ambiant comme gaz d'équilibre.

#### *(c) Cyclage potentiométrique de l'électrode de dépôt*

La dernière approche pour éliminer les bulles a été de modifier l'état de surface de l'électrode, l'intérêt supplémentaire étant que l'état obtenu soit reproductible. En effet, un deuxième problème des expériences d'entartrage sur microbalance est la modification apparente de l'état de surface de l'électrode, aboutissant à la non reproductibilité des expériences. Ce point a déjà été signalé dans plusieurs travaux précédents et il n'a été résolu que par le changement de quartz à chaque nouvelle expérience d'entartrage, la réutilisation d'un quartz après décapage de son électrode de travail n'ayant jamais donné de résultat reproductible. L'état de surface d'une électrode de quartz sortant d'usine n'a jamais été précisément caractérisé, mais il apparaît qu'il est constant, ou du moins qu'il aboutit à des résultats expérimentaux constants. Nous avons donc effectué deux types de traitement de surface, le premier étant électrochimique et consistant à effectuer des cycles réduction-oxydation de l'électrode d'or. A la fin du cyclage, l'électrode, maintenue constamment immergée et sans contact direct avec l'air ambiant, a été rincée à l'eau distillée. Le montage en cellule à jet s'est également effectué avec une goutte d'eau au contact de l'électrode. Les résultats obtenus n'ont pas montré d'influence de ce type de prétraitement sur la formation des bulles.

#### *(d) Traitement au chloroforme de la surface de dépôt en or*

Un second traitement a consisté à nettoyer l'électrode à l'aide de chloroforme, ce composé étant connu pour s'adsorber sur les électrodes métalliques. Les expériences ont été effectuées à une température régulée de 60°C, et l'observation visuelle ainsi que celle ultérieure par microscope électronique ont montré que la formation des bulles était fortement inhibée, voire bloquée, ce qui répondait à notre attente. A l'inverse, la réponse en fréquence de la microbalance pour le dépôt effectué était très faible, de l'ordre de 5 kHz pour 30 kHz attendus et l'amortissement très important, la résistance motionnelle étant supérieure à 10 kohms.

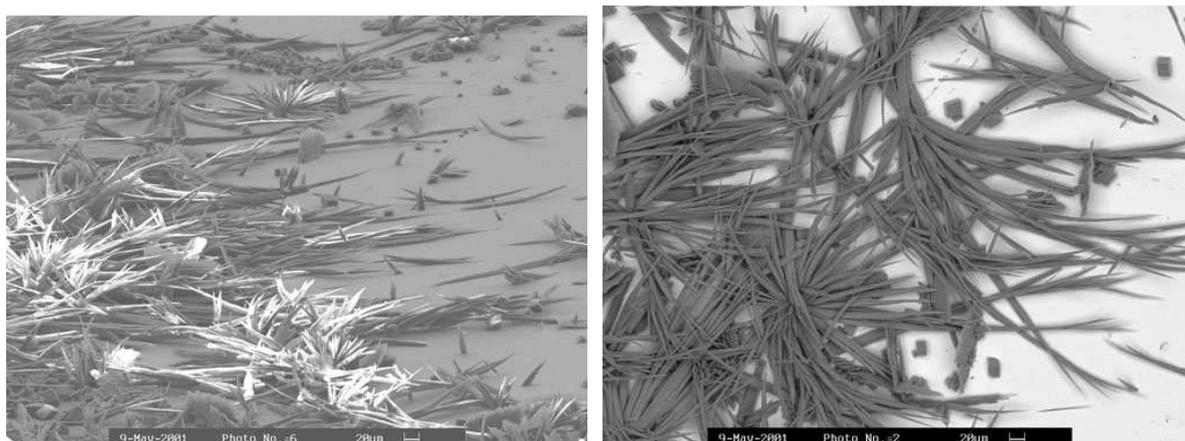


Figure III-20 : Photos d'aragonite obtenus par entartrage thermique après traitement de la surface de dépôt par du chloroforme

L'essentiel du carbonate de calcium était cristallisé sous forme d'aragonite, avec une morphologie était de type « buisson » très aplati. Il apparaît un point d'ancrage unique sur le quartz, qui se subdivise ensuite en branches multiples (Figure III-20). Par ailleurs, l'aragonite s'est formée directement sur l'électrode sans présence d'une sous-couche de calcite

La morphologie des cristaux obtenus est certainement due au prétraitement de la surface par le chloroforme et les expériences réalisées sont probablement non représentatives des conditions naturelles. Ces expériences sont intéressantes par le fait qu'elles révèlent un phénomène nouveau, à savoir la non-réponse de la microbalance à une certaine morphologie de dépôt de tartre.

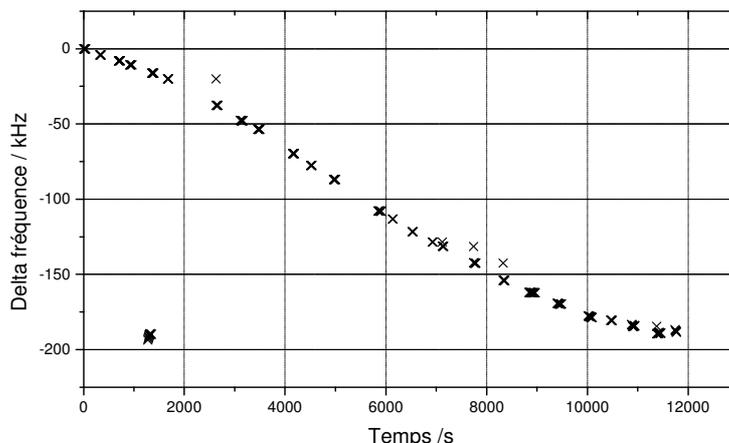
#### 6.4.3 Courbes de fréquence obtenues pour quelques expériences d'entartrage.

Nous présentons quelques expériences qui ont été menées à leur terme, permettant une interprétation des résultats.

Sur la Figure III-21, nous montrons la courbe de fréquence pour une expérience, désignée n° 1, dont les conditions sont les suivantes : température de 55 °C, débit de 0,37 l/min et dureté de l'eau de 20 °F

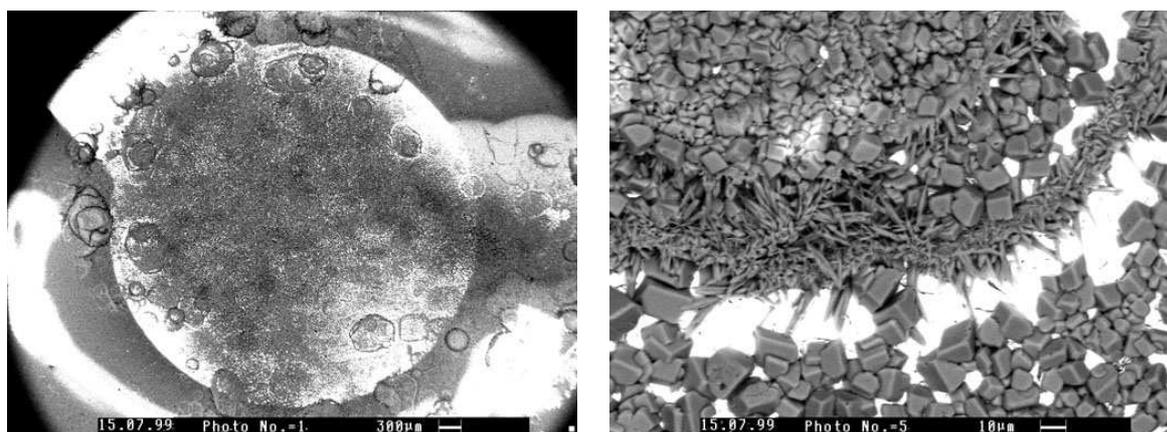
L'inflexion de la courbe, à partir de 8000 s, est due à la proximité de la limite inférieure de la bande passante de l'oscillateur (définie en III.5.3.3), atteinte finalement à 12000 s. Les mesures effectuées pendant toute cette période finale ne peuvent plus être réellement interprétées en terme de masse à l'aide du coefficient de Sauerbrey, la partie électronique de l'oscillateur jouant un rôle trop important dans la réponse enregistrée.

Sur les images de la Figure III-22, nous pouvons voir la morphologie des dépôts observés après l'expérience. La présence de bulles à un certain stade de l'entartrage apparaît clairement sur la vue globale de gauche.



*Figure III-21 : Courbe de fréquence pour l'entartrage de l'expérience n° 1.*

Par ailleurs, la vue plus détaillée de droite montre un bord de bulle commençant au milieu à gauche de l'image et se prolongeant à droite et vers le haut. Ce bord de bulle est composé d'aiguilles d'aragonite. L'intérieur de la bulle, en haut de l'image, est composé de cubes de calcite, de même que l'extérieur de la bulle en bas de l'image. Globalement, le dépôt est donc essentiellement composé de calcite compacte, dont le comportement mécanique est compatible avec le bon fonctionnement de la microbalance, c'est-à-dire qu'il engendre un faible amortissement.



*Figure III-22 : Morphologie du dépôt de tartre dans l'expérience n° 1. Vue globale à gauche et vue de détail à droite.*

Nous indiquons maintenant deux autres séries d'expériences, réalisées l'une à puissance de chauffage constante et l'autre à pH constant.

#### (a) Expérience à puissance constante

Bien que le prototype soit conçu pour fonctionner à température régulée, plusieurs essais préliminaires ont été effectués à puissance constante. Dans la Figure III-23, nous montrons les résultats obtenus sur un même quartz pour deux expériences réalisées à 6 heures d'intervalle, avec dissolution du dépôt entre-temps. Les conditions expérimentales sont identiques dans les deux cas : dureté de 20 °F et débit de 0,35 l/min.

Nous pouvons constater que la période d'induction avant le début de l'entartrage varie entre les deux courbes. Par ailleurs, la fin de la première courbe montre une diminution apparente de vitesse, dont l'origine est en fait la bande passante de l'oscillateur. La validité de cette courbe s'arrête donc environ à 6000 s. Pour les deux courbes, la partie stabilisée est linéaire et les vitesses sont respectivement de -22 Hz/s et -17,5 Hz/s. La deuxième courbe s'est arrêtée avant la limite de bande passante de l'oscillateur, en raison de la rupture du quartz.

Un intérêt de ces expériences est de rejoindre les résultats de la littérature. En effet, Turner et Koutsoukos estiment que la vitesse d'entartrage est linéaire quand la puissance de chauffage est constante. Cependant, cette condition expérimentale n'est pas celle rencontrée en site industriel, mais elle permet peut-être des interprétations plus aisées.

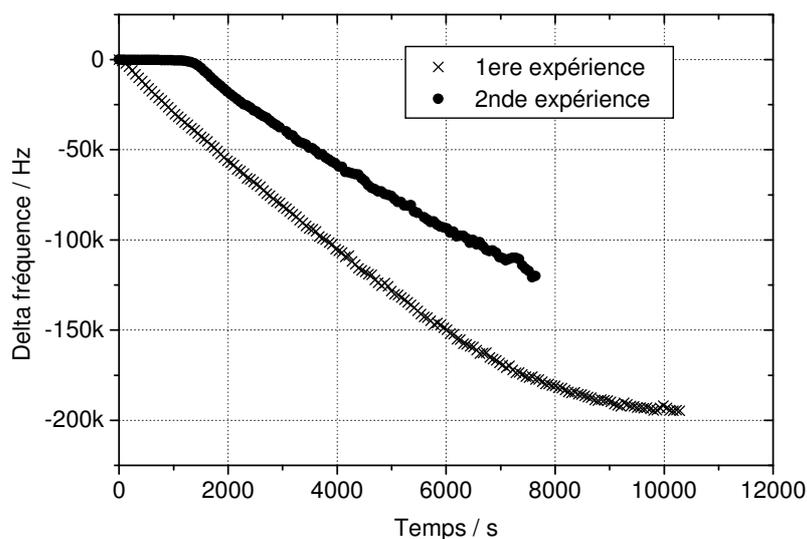


Figure III-23 : Courbes de fréquence pour deux expériences consécutives à puissance constante.

Un autre enseignement des deux expériences est que la période d'initiation de l'entartrage n'apparaît pas reproductible pour un même quartz. L'état de surface de l'électrode est certainement à l'origine de cette différence.

Par ailleurs, la vitesse d'entartrage n'est pas constante, et nous devons reconnaître qu'il n'y avait pas de suivi du pH en cours d'expérience. La méthode de dégazage permettant d'obtenir

un pH initial de 7,1 reste également assez approximative, la précision étant au mieux de 0,1 pH. Avec du recul, nous estimons que cette expérience doit être refaite avec un meilleur contrôle du pH, afin de vérifier la reproductibilité de la vitesse d'entartrage.

#### (b) Expérience à pH constant

Nous avons effectué une expérience avec pH stabilisé, dans les conditions suivantes : dureté de 30 °F, débit du liquide de 0,4 l/min. La procédure de régulation du pH s'effectuait manuellement à partir d'un récipient externe contenant une solution saturée en CO<sub>2</sub>. Régulièrement, 10 ml du récipient étaient échangés avec le même volume de la réserve utilisée pour l'expérience. Le pH a été ainsi contrôlé et maintenu entre 7,46 et 7,50. Nous avons d'abord provoqué la germination du carbonate de calcium à une température de 45 °C, puis fait varier la température du chauffage entre 30 °C et 50 °C, par paliers de 3 ou 5 °C durant chacun 15 minutes environ.

Pour chaque température, la variation de fréquence s'est révélée linéaire, donnant une vitesse de dépôt constante. Nous montrons,

Figure III-24, la vitesse de dépôt mesurée pour chaque température. La fin de l'expérience a été provoquée par le décrochage de l'oscillateur en raison de l'amortissement trop élevé.

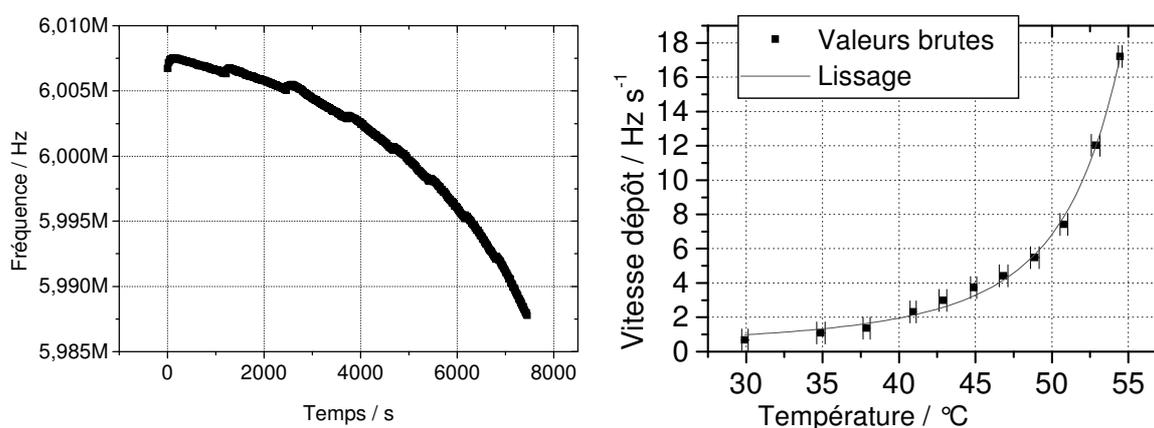


Figure III-24 : Vitesse d'entartrage à pH constant et température variable.  
A gauche, mesure de la fréquence. A droite, calcul de la vitesse de dépôt.

#### 6.5 Conclusion de l'étude de la microbalance à quartz chauffé

L'objectif du travail était de démontrer la faisabilité de l'étude du tartre thermique par une cellule de laboratoire équipée d'une microbalance à quartz chauffé et cet objectif a été atteint. Il est ainsi possible de réguler la température de la surface de l'électrode tout en mesurant la fréquence d'oscillation du quartz. Il reste cependant à améliorer le protocole expérimental de l'entartrage thermique pour obtenir des résultats reproductibles et exploitables. Par ailleurs, il apparaît d'ores et déjà que la morphologie des dépôts influe de façon significative sur le

fonctionnement de la microbalance, par l'amortissement qu'il engendre dans la boucle d'oscillation.

## *CONCLUSION GENERALE*

L'objectif initial de notre travail portait sur l'utilisation de la microbalance à quartz comme capteur de dépôt induit par effet thermique. La particularité du sujet nous a conduit à approfondir les principes de fonctionnement de la microbalance et le comportement du quartz. Il nous est alors apparu que le modèle des modes propres de vibration, anciennement développé pour l'étude du quartz sans dépôt, trouvait une application particulièrement intéressante et apportait un point de vue novateur dans l'étude du quartz de microbalance. Ce modèle offrait également l'avantage de donner les solutions du problème du piégeage d'énergie, induit par la métallisation partielle des quartz. Dans le cas du quartz infini, la formulation de l'admittance proposée par le modèle permet de donner la relation directe entre les éléments du circuit équivalent *BVD* et les paramètres physiques du quartz et du dépôt. Nous avons alors montré que la capacité motionnelle du circuit *BVD* est dépendante de la charge sur le quartz. Par une relecture des anciens modèles, et après avoir levé l'incertitude sur l'interprétation de leur formulation, nous avons pu montrer que ceux-ci aboutissaient à une conclusion identique quant à la variation de la capacité motionnelle.

L'analyse par les modes propres de vibration peut être également implémentée sous forme d'un modèle semi-analytique pour l'étude du quartz en trois dimensions. Pour les géométries simples, ce modèle permet de retrouver les effets liés à la taille limitée des électrodes, et il nous a servi de référence pour l'évaluation d'un modèle par éléments finis. Nous avons développé et mis au point le logiciel du modèle par éléments finis à partir d'un programme partiellement existant. Le programme finalement obtenu autorise des études fines de géométries quelconques, et il nous a ainsi permis d'initier l'étude de l'influence de la conductivité de la solution. Il est envisageable de l'appliquer ultérieurement à l'étude de l'influence des supports de quartz et des contraintes mécaniques externes. L'étude de l'influence des gradients thermiques dans le cristal est également possible.

Les modèles précédents ont été mis en œuvre dans l'étude de l'influence de la conductivité de la solution sur la réponse du quartz. Avec une solution conductrice au contact d'un quartz infini, le modèle des modes propres de vibration montre que l'admittance s'obtient de façon directe et sans approximation, les éléments du circuit équivalent étant exprimés de façon analytique en fonction de la conductivité et de la permittivité de la solution. Les résultats obtenus ensuite, par l'adaptation du modèle du piégeage d'énergie, coïncident avec ceux des expériences et ceux calculés par les éléments finis.

L'étude de l'influence des gradients thermiques dans le capteur de dépôt thermique était à l'origine du développement des modèles précédents, mais nous n'avons pas totalement conclu

## *CONCLUSION GENERALE*

---

ce travail qui reste à finaliser. Le capteur de dépôt thermique a donc fait essentiellement l'objet d'études technologiques ayant pour but de mettre au point un prototype opérationnel. Son développement a permis de vérifier que le quartz pouvait être utilisé dans des conditions inhabituelles, telles qu'une forte inhomogénéité thermique et une dissymétrie marquée des électrodes déposées. L'intégration d'un nouveau capteur de température directement à la surface du quartz a permis de montrer que la température de la surface de dépôt pouvait être contrôlée tout au long d'une expérience. Le prototype a ainsi été mis en œuvre dans l'étude de l'entartrage par effet thermique. La reproductibilité des conditions expérimentales s'est alors révélée délicate à maîtriser. La variabilité de la morphologie des cristaux et de celle du temps d'induction avant la germination restent deux points à étudier. Plusieurs résultats sur la croissance cristalline ont cependant été obtenus, montrant que l'étude du tartre thermique est réalisable à l'aide de ce prototype. D'ores et déjà, il doit être envisagé d'améliorer le montage par l'adjonction d'une régulation de pH et il est également indispensable de maîtriser l'état de surface de l'électrode avant le dépôt. Le dernier point à signaler est la limitation de la bande passante de la microbalance, due à l'amortissement de la vibration engendré par le dépôt de tartre thermique. Cependant, une fois la reproductibilité bien maîtrisée, il peut être envisagé que l'interprétation des expériences se limite aux premières heures de croissance cristalline sans qu'il soit nécessaire d'accumuler des dépôts épais. L'amélioration du fonctionnement de l'oscillateur peut néanmoins être poursuivie, certains composants pouvant être encore optimisés dans le but d'élargir la bande passante.

Le principe d'un capteur de dépôt induit par effet thermique est donc validé. Son application au tartre demande une étape de validation, en raison des caractéristiques particulières du processus de cristallisation. Nous n'avons pas réellement étudié les possibilités d'étendre le domaine d'utilisation du capteur. Les expériences envisageables sont celles où la réaction est dépendante de la température, et pour lesquelles il est nécessaire d'éviter le phénomène en volume.

## ANNEXE 1 : RAPPELS THÉORIQUES GÉNÉRAUX

### 1. Orthogonalité des solutions des problèmes piézoélectriques

#### 1.1 Rappel de la définition générale des fonctions orthogonales

Nous commençons par rappeler quelques notions simples sur les familles de fonctions orthogonales, extraites de l'ouvrage de Angot<sup>111</sup>. Considérons une suite infinie de fonctions de la variable  $x$  :

$$u_1(x), u_2(x), \dots, u_n(x), \dots$$

Si ces fonctions sont telles que :

$$\int_a^b u_n(x) u_m(x) \varphi(x) dx = 0 \quad (\text{A.1})$$

pour  $n \neq m$ , alors on est en présence d'une suite de fonctions orthogonales dans l'intervalle  $a, b$  par rapport à la fonction de base, ou fonction poids,  $\varphi(x)$ . Cette fonction de base n'est d'ailleurs pas indispensable et vaut souvent 1.

Soit une fonction  $f(x)$  représentée par la somme infinie:

$$f(x) = c_1 u_1(x) + c_2 u_2(x) + \dots + c_n u_n(x) + \dots \quad (\text{A.2})$$

le calcul des coefficients  $c_m$  se fait par le produit des deux membres de l'égalité (A.2) avec  $u_m(x) \varphi(x)$  et intégration entre  $a$  et  $b$ . La relation (A.1) montre que toutes les intégrales à droite disparaissent sauf  $c_m \int_a^b u_m^2(x) \varphi(x) dx$ , la partie gauche étant  $\int_a^b f(x) u_m(x) \varphi(x) dx$ .

D'où :

$$c_m = \frac{\int_a^b f(x) u_m(x) \varphi(x) dx}{\int_a^b u_m^2(x) \varphi(x) dx} \quad (\text{A.3})$$

Inversement, pour toute fonction  $f(x)$  continue et bornée entre  $a$  et  $b$ , la relation (A.3) permet de définir une suite infinie de coefficients  $c_m$ . Quand l'espace est borné, c'est-à-dire  $a$  et  $b$  sont finis, la somme infinie,  $\sum_{m=1}^{\infty} c_m u_m(x)$ , converge vers  $f(x)$ . La propriété est également souvent vérifiée même si l'espace est non borné, sous réserve que  $f(x)$  respecte quelques conditions restrictives. Les fonctions de Bessel, Legendre, Hermitte, etc., sont ainsi des familles de fonctions orthogonales.

La relation (A.1) fait intervenir une intégrale, mais elle peut être remplacée par toute autre relation bilinéaire associant un scalaire au couple  $u_n(x), u_m(x)$ . Les propriétés obtenues sont celles du produit scalaire d'un espace vectoriel.

## 1.2 Relation d'orthogonalité appliquée aux modes de vibration piézoélectriques

### 1.2.1 Relation générale d'orthogonalité

L'orthogonalité des solutions propres des problèmes piézoélectriques est une propriété générale dont nous rappelons la démonstration, telle que formulée par Tiersten (p.80 ref.<sup>34</sup>). Un problème en mode de vibration piézoélectrique se pose à l'aide des quatre équations générales suivantes:

$$T_{i,j,j} + \rho_q \omega^2 u_i = 0 \quad (\text{A.4})$$

$$D_{i,i} = 0 \quad (\text{A.5})$$

$$T_{jk} = c_{jklm}^E S_{lm} - e_{ijk} E_i \quad (\text{A.6})$$

$$D_i = e_{ikl} S_{kl} + \epsilon_{ik}^S E_k \quad (\text{A.7})$$

Nous admettons que ce système admet au moins deux solutions, notées  $(u^a, \varphi^a)$  et  $(u^b, \varphi^b)$ , correspondant à deux pulsations,  $\omega_a$  et  $\omega_b$ . Les tenseurs associés aux solutions seront identifiés par l'exposant  $a$  ou  $b$ . Chacune des solutions vérifie la relation (A.4), ce qui permet d'écrire :

$$u_i^a (T_{i,j,j}^b + \rho_q \omega_b^2 u_i^b) - u_i^b (T_{i,j,j}^a + \rho_q \omega_a^2 u_i^a) = 0 \quad (\text{A.8})$$

Nous rappelons que, de par la symétrie du tenseur  $T_{ji}$ , il existe la relation  $T_{ji} = T_{ij}$ , et de par les propriétés de sommation sur les indices muets, on peut écrire :  $u_{i,j}^a T_{ji}^b - u_{j,i}^a T_{ij}^b = 0$ . Ces deux relations permettent d'effectuer la transformation suivante :

$$u_{i,j}^a T_{ij}^b = \frac{1}{2} (u_{i,j}^a T_{ij}^b + u_{j,i}^a T_{ji}^b) = \frac{1}{2} u_{i,j}^a T_{ij}^b + \frac{1}{2} u_{j,i}^a T_{ji}^b = \frac{1}{2} u_{i,j}^a T_{ij}^b + \frac{1}{2} u_{j,i}^a T_{ij}^b = S_{ij}^a T_{ij}^b$$

De la relation (A.8), nous commençons par calculer la partie suivante :

$$u_i^a T_{i,j,j}^b - u_i^b T_{i,j,j}^a = (u_i^a T_{ij}^b)_{,j} - S_{ij}^a T_{ij}^b - (u_i^b T_{ij}^a)_{,j} + S_{ij}^b T_{ij}^a \quad (\text{A.9})$$

Et, de cette relation, nous évaluons l'expression suivante :

$$\begin{aligned} S_{ij}^b T_{ij}^a - S_{ij}^a T_{ij}^b &= S_{ij}^b c_{ijkl} S_{kl}^a - S_{ij}^b e_{kij} E_k^a - S_{ij}^a c_{ijkl} S_{kl}^b + S_{ij}^a e_{kij} E_k^b \\ &= S_{ij}^a e_{kij} E_k^b - S_{ij}^b e_{kij} E_k^a \\ &= (D_k^a - \epsilon_{kl} E_l^a) E_k^b - (D_k^b - \epsilon_{kl} E_l^b) E_k^a = D_k^a E_k^b - D_k^b E_k^a \\ &= D_k^b \varphi_{,k}^a - D_k^a \varphi_{,k}^b = (D_k^b \varphi^a)_{,k} - D_{k,k}^b \varphi^a - (D_k^a \varphi^b)_{,k} + D_{k,k}^a \varphi^b \\ &= (D_k^b \varphi^a)_{,k} - (D_k^a \varphi^b)_{,k} \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Le remplacement de (A.10) dans (A.9), puis dans (A.8) aboutit donc à la relation :

$$\left( T_{ij}^b u_j^a - T_{ij}^a u_j^b + D_i^b \varphi^a - D_i^a \varphi^b \right)_{,i} + \rho_q (\omega_b^2 - \omega_a^2) u_j^b u_j^a = 0$$

En notant le volume du matériau piézoélectrique par  $V$ , les surfaces extérieures par  $S$ , et en appliquant le théorème de Green-Ostrogradski, il se déduit la relation générale suivante :

$$\int_S \left( n_i T_{ij}^b u_j^a - n_i T_{ij}^a u_j^b + n_i D_i^b \varphi^a - n_i D_i^a \varphi^b \right) dS + \rho_q (\omega_b^2 - \omega_a^2) \int_V u_j^b u_j^a dV = 0 \quad (\text{A.11})$$

Dans sa démonstration générale, Tiersten se limite au cas des modes propres de vibration pour lesquels les conditions aux limites sont toutes homogènes, c'est-à-dire imposent  $T_{ij} = 0$  et  $\varphi = 0$  sur les surfaces. Il aboutit à la relation d'orthogonalité valable pour modes propres de vibration d'un quartz sans dépôt :

$$\int_V u_j^b u_j^a dV = 0 \quad (\text{A.12})$$

Cette équation termine la démonstration générale de Tiersten (p.80 ref.<sup>34</sup>).

### 1.2.2 Application aux modes de vibration des lames minces

Dans le cas où le volume est une lame mince d'épaisseur  $2h$ , de surfaces perpendiculaires à l'axe  $x_2$ , et si la seule fonction de déplacement est  $u_1$  ne dépendant que de  $x_2$ , l'écriture de la relation (A.11) se simplifie. L'indice 1 n'étant plus utile, la fonction  $u_1$  est alors notée  $u$ , et le déplacement électrique n'ayant qu'une seule composante en  $x_2$ ,  $D_2$  est noté  $D$ .

La relation (A.11) s'exprime donc, dans le cas des lames minces, par l'écriture simplifiée :

$$\left[ T_{12}^b u^a - T_{12}^a u^b + D^b \varphi^a - D^a \varphi^b \right]_{-h}^{+h} + \rho_q (\omega_b^2 - \omega_a^2) \int_{-h}^{+h} u^b u^a dx_2 = 0 \quad (\text{A.13})$$

Dans la suite, le terme de surface sera désigné par  $I^{a,b}$  :

$$I^{a,b} = \left[ T_{12}^b u^a - T_{12}^a u^b + D^b \varphi^a - D^a \varphi^b \right]_{-h}^{+h} \quad (\text{A.14})$$

Et le triplet  $(u^a, \varphi^a, \omega_a)$  sera noté  $\mathcal{S}^a$ .

Pour chaque problème, il faut déterminer une forme bilinéaire symétrique particulière,  $\mathcal{B}(\mathcal{S}^a, \mathcal{S}^b)$ , définie sur l'ensemble des  $\mathcal{S}$ , et permettant d'obtenir une relation d'orthogonalité entre les solutions obtenues pour le problème. La définition de  $\mathcal{B}(\mathcal{S}^a, \mathcal{S}^b)$  s'obtient de façon immédiate à partir de (A.13), sous la forme :

$$\mathcal{B}(\mathcal{S}^a, \mathcal{S}^b) = \int_{-h}^{+h} u^b u^a dx_2 + \frac{\overline{I^{a,b}}}{\rho_q (\omega_b^2 - \omega_a^2)} \quad (\text{A.15})$$

$$\text{où } \overline{I^{a,b}} = I^{a,b} \text{ avec les contraintes des conditions aux limites.} \quad (\text{A.16})$$

Deux solutions,  $\mathcal{S}^1$  et  $\mathcal{S}^2$ , d'un problème donné, respectent, par définition, les contraintes des conditions aux limites et  $I^{a,b} = \overline{I^{a,b}}$ . Il s'en déduit :  $\mathcal{B}(\mathcal{S}^1, \mathcal{S}^2) = 0$ , et les solutions sont

bien orthogonales pour la forme bilinéaire particulière au problème. Il est moins évident, mais nous l'admettons, qu'en choisissant une solution du problème particulier,  $\mathcal{S}^a$ , et une solution générale,  $\mathcal{S}^b$ , la condition  $I^{a,b} = \overline{I^{a,b}}$  implique que  $\mathcal{S}^b$  respecte les conditions aux limites et qu'elle est donc solution du problème particulier. Les seules fonctions orthogonales pour  $\mathcal{B}(\mathcal{S}^a, \mathcal{S}^b)$  sont alors les solutions, et toute autre fonction peut se décomposer en combinaison linéaire des solutions.

La relation d'orthogonalité (A.12) proposée par Tiersten correspond au cas où  $\overline{I^{a,b}} = 0$ . D'après l'expression de  $I^{a,b}$  (A.14), il apparaît que cela correspond à la situation où le potentiel est nul sur les deux électrodes et où les contraintes en surfaces sont également nulles, ce qui signifie que les deux électrodes ont une épaisseur infiniment fine.

Quand les deux électrodes sont identiques mais avec une certaine masse non nulle, les conditions aux limites deviennent :

$$\begin{aligned} x_2 = +h : T_{12} &= m_f \omega^2 u, & \varphi &= 0 \\ x_2 = -h : T_{12} &= -m_f \omega^2 u, & \varphi &= 0 \end{aligned}$$

où  $M^s$  est la masse surfacique des électrodes. Le terme de surface de (A.15) s'écrit :

$$\frac{\overline{I^{a,b}}}{\rho_q (\omega_b^2 - \omega_a^2)} = 2 \frac{m_f}{\rho_q} (u^a u^b)(h). \quad (\text{A.17})$$

Il s'introduit alors le coefficient  $M_d$ , rapport entre la masse surfacique des électrodes et la masse surfacique du quartz :

$$M_d = m_f / (\rho_q h)$$

Par application de la relation (A.15), la forme bilinéaire s'écrit alors :

$$\mathcal{B}(\mathcal{S}^a, \mathcal{S}^b) = \int_{-h}^{+h} u^b u^a dx_2 + 2 M_d h (u^a u^b)(h) \quad (\text{A.18})$$

Cette forme bilinéaire est celle utilisée dans l'essentiel des articles traitant des modes propres de vibration du quartz. En effet, le cas du quartz avec électrodes symétriques soumis à un potentiel nul est le seul ayant été réellement étudié.

### **1.2.3 Relation générale donnant l'amplitude de vibration des modes forcés**

Le problème le plus fréquemment rencontré est celui où l'équation de comportement (A.4) contient un second membre et s'écrit alors sous la forme :

$$T_{i,j,j} + \rho_q \omega^2 u = g_f(x_2, \omega) \quad (\text{A.19})$$

Cette équation ne décrit pas un comportement physique particulier du quartz, mais provient d'un changement de variable introduit dans le système d'équations original. L'objectif est alors d'obtenir la solution de l'équation (A.19), sous forme d'une combinaison linéaire de fonctions orthogonales. En plus de cette première équation, le système complet contient les trois équations constitutives et de comportement habituelles (A.5)(A.6)(A.7), ainsi que des conditions aux limites dont la forme particulière n'intervient pas.

La première étape consiste alors à déterminer les solutions du système homogène obtenu en remplaçant  $g_f(x_2, \omega)$  par 0. Dans les problèmes nous concernant, les solutions obtenues sont en nombre infini, de déplacement et potentiel notés  $\hat{u}_n$  et  $\hat{\phi}_n$ , associées à une pulsation propre notée  $\omega_n$ . Le triplet  $(\hat{u}_n, \hat{\phi}_n, \omega_n)$  est noté  $\mathcal{S}^n$ . Comme montré précédemment, ces solutions forment une famille de fonctions orthogonales :

$$\mathcal{B}(\mathcal{S}^n, \mathcal{S}^m) = \delta_{nm} I_n, \quad \text{avec } I_n = \mathcal{B}(\mathcal{S}^n, \mathcal{S}^n) \quad (\text{A.20})$$

et  $\delta_{nm}$  est le symbole de Kronecker, qui vaut 0 si  $n$  est différent de  $m$ , et 1 si  $n$  est égal à  $m$ .

Soit  $(v, \varphi)$  la solution du problème complet, tenant compte de  $g_f(x_2, \omega)$  dans (A.19). Le triplet  $(v, \varphi, \omega)$  est noté  $\mathcal{S}$ . La deuxième étape consiste à rechercher cette solution sous la forme d'une combinaison linéaire des fonctions propres :

$$v = \sum_n A_n \hat{u}_n, \quad \varphi = \sum_n A_n \hat{\phi}_n \quad (\text{A.21})$$

En fixant un indice particulier, soit  $m$ , le calcul suivant a pour objectif de déterminer la valeur de l'amplitude,  $A_m$ . En utilisant la décomposition de  $v$  (A.21), dans le terme de gauche de (A.19), nous obtenons :

$$\begin{aligned} T_{i,j,j} + \rho_q \omega^2 v &= \sum_n A_n T_{i,j,j}^n + \rho_q \omega^2 \sum_n A_n \hat{u}_n = -\rho_q \sum_n A_n \omega_n^2 \hat{u}_n + \rho_q \omega^2 \sum_n A_n \hat{u}_n \\ T_{i,j,j} + \rho_q \omega^2 v &= \rho_q \sum_n A_n (\omega^2 - \omega_n^2) \hat{u}_n = g_f(x_2, \omega) \end{aligned}$$

Cette équation est alors multipliée par  $\hat{u}_m$  et intégrée entre  $-h$  et  $+h$  :

$$\int_{-h}^{+h} \sum_n A_n (\omega^2 - \omega_n^2) \hat{u}_n \hat{u}_m dx_2 = \int_{-h}^{+h} g_f(x_2, \omega) \hat{u}_m dx_2 \quad (\text{A.22})$$

La partie suivante a pour objet d'évaluer l'intégrale de gauche de l'expression (A.22). De par la relation (A.3),  $A_m$  s'obtient par la relation :

$$A_m = \frac{\mathcal{B}(\mathcal{S}^m, \mathcal{S})}{I_m} \Rightarrow A_m I_m = \mathcal{B}(\mathcal{S}^m, \mathcal{S}) \quad (\text{A.23})$$

De la définition de  $\mathcal{B}(\mathcal{S}^a, \mathcal{S}^b)$  (A.15),  $\mathcal{B}(\mathcal{S}^m, \mathcal{S})$  s'écrit :

$$\mathcal{B}(\mathcal{S}^m, \mathcal{S}) = \int_{-h}^{+h} v \hat{u}_m dx_2 + \frac{1}{\rho_q (\omega^2 - \omega_m^2)} \overline{\left[ T_{12} \hat{u}_m - T_{12}^m v + D \hat{\phi}_m - D_m \varphi \right]_{-h}^{+h}}$$

De cette relation et de (A.23), nous pouvons écrire :

$$\rho_q (\omega^2 - \omega_m^2) A_m I_m = \rho_q (\omega^2 - \omega_m^2) \int_{-h}^{+h} v \hat{u}_m dx_2 + \overline{\left[ T_{12} \hat{u}_m - T_{12}^m v + D \hat{\phi}_m - D_m \varphi \right]_{-h}^{+h}} \quad (\text{A.24})$$

Nous nous intéressons au premier terme de l'expression de droite, que nous désignons  $I_d$ .

$$I_d = \rho_q (\omega^2 - \omega_m^2) \int_{-h}^{+h} v \hat{u}_m dx_2$$

De (A.21),  $v$  se décompose en somme de fonctions propres :

$$I_d = \int_{-h}^{+h} \sum_n \rho_q A_n (\omega^2 - \omega_m^2) \hat{u}_m \hat{u}_n dx_2$$

d'où :

$$I_d = \int_{-h}^{+h} \sum_n \rho_q A_n (\omega^2 - \omega_n^2) \hat{u}_m \hat{u}_n dx_2 + \sum_n \rho_q A_n (\omega_n^2 - \omega_m^2) \int_{-h}^{+h} \hat{u}_m \hat{u}_n dx_2$$

La séparation en deux parties du terme  $I_d$  permet d'écrire, en tenant compte de (A.24) :

$$\rho_q (\omega^2 - \omega_m^2) A_m I_m = \int_{-h}^{+h} \sum_n \rho_q A_n (\omega^2 - \omega_n^2) \hat{u}_m \hat{u}_n dx_2 + I_{d2} \quad (\text{A.25})$$

avec :  $I_{d2} = \sum_n \rho_q A_n (\omega_n^2 - \omega_m^2) \int_{-h}^{+h} \hat{u}_m \hat{u}_n dx_2 + \overline{[T_{12} \hat{u}_m - T_{12}^m v + D \hat{\phi}_m - D_m \phi]_{-h}^{+h}}$  (A.26)

Des relations définies en (A.21), il se déduit par linéarité :

$$\overline{[T_{12} \hat{u}_m - T_{12}^m v + D \hat{\phi}_m - D_m \phi]_{-h}^{+h}} = \overline{\left[ \hat{u}_m \sum_n A_n T_{12}^n - T_{12}^m \sum_n A_n \hat{u}_n + \hat{\phi}_m \sum_n A_n D_n - D_m \sum_n A_n \hat{\phi}_n \right]_{-h}^{+h}}$$

Le terme  $I_{d2}$  s'écrit donc :

$$I_{d2} = \sum_n A_n \left[ \rho_q (\omega_n^2 - \omega_m^2) \int_{-h}^{+h} \hat{u}_m \hat{u}_n dx_2 + \overline{[T_{12}^n \hat{u}_m - \hat{u}_n T_{12}^m + D_n \hat{\phi}_m - D_m \hat{\phi}_n]_{-h}^{+h}} \right]$$

De par la relation (A.11), chaque expression sous le signe somme est nul et  $I_{d2} = 0$ . La relation (A.25) se simplifie donc sous la forme :

$$(\omega^2 - \omega_m^2) A_m I_m = \int_{-h}^{+h} \sum_n A_n (\omega^2 - \omega_n^2) \hat{u}_m \hat{u}_n dx_2 \quad (\text{A.27})$$

Cette relation donne l'expression du membre de gauche de l'équation (A.22). Des relations (A.25) et (A.27), l'amplitude s'obtient donc finalement par la relation :

$$A_m = \frac{I_{g0}}{(\omega^2 - \omega_m^2) I_m}, \text{ avec } I_{g0} = \int_{-h}^{+h} g_f(x_2, \omega) \hat{u}_m dx_2 \quad (\text{A.28})$$

## 1. Amplitude du déplacement pour le quartz à électrodes symétriques

Cette partie est reprise du modèle décrit par Tiersten (réf.<sup>33</sup>, p. 670). Par application des résultats du paragraphe précédent, elle a pour objet de calculer l'amplitude des modes forcés pour un quartz ayant deux électrodes identiques. L'étude s'applique aussi au cas où les deux électrodes ont un dépôt adhérent sur leur surface, dans la mesure où les deux dépôts sont rigides et identiques.

La solution en déplacement du système homogène, est donnée par :

$$\hat{u}_n = A_n \sin(k_n x_2)$$

Dans le système inhomogène, qui caractérise le problème avec excitation imposée, l'équation de comportement contient un second membre :

$$c_{66} \hat{u}_{,22} + e_{26} \hat{\phi}_{,22} + \rho_q \omega^2 \hat{u} = -\rho_q \omega^2 K x_2 \quad (\text{A.29})$$

avec :  $K = -e_{26}V / \left[ 2h(c_{66} - 2\rho'h'\omega^2h) \right]$  (A.30)

Le second membre vaut donc :  $(-\rho_q\omega^2 Kx_2)$  (A.31)

Les conditions aux limites mécaniques étant définies par :

En  $x_2 = \pm h$  :  $T_{12} = \pm M_d \rho_q h \omega^2 u$  (A.32)

La solution du système inhomogène est donc recherchée sous la forme :

$$\hat{u} = \sum_n \hat{u}_n, \quad \hat{\phi} = \sum_n \hat{\phi}_n \quad (A.33)$$

Le calcul des amplitudes  $A_n$  s'effectue à l'aide de la relation (A.28), et nécessite de déterminer  $I_n$  et l'intégrale notée  $I_{g0}$  :

$$I_{g0} = \int_{-h}^{+h} -\rho_q \omega^2 K x_2 \sin(\hat{k}_n x_2) dx_2$$

L'intégration par parties permet de déduire :

$$\int_{-h}^{+h} x_2 \sin(\hat{k}_n x_2) dx_2 = -\frac{1}{\hat{k}_n} \left[ x_2 \cos(\hat{k}_n x_2) \right]_{-h}^h + \frac{1}{\hat{k}_n^2} \left[ \sin(\hat{k}_n x_2) \right]_{-h}^h$$

d'où :  $I_{g0} = \frac{2\rho_q \omega^2 K}{\hat{k}_n^2} \left[ \hat{k}_n h \cos(\hat{k}_n h) - \sin(\hat{k}_n h) \right]$  (A.34)

Des conditions aux limites (A.32), et des équations (A.15) (A.17) (A.20),  $I_n$  s'écrit :

$$I_n = \int_{-h}^{+h} \hat{u}_n \hat{u}_n dx_2 + 2M_d h (\hat{u}_n \hat{u}_n)(h) \quad (A.35)$$

L'intégrale sur le volume se calcule alors simplement, en normalisant l'amplitude à 1 :

$$\int_{-h}^{+h} \hat{u}_n \hat{u}_n dx_2 = \int_{-h}^h \left[ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos(2\hat{k}_n x_2) \right] dx_2 = \left[ \frac{x_2}{2} - \frac{\sin(2\hat{k}_n x_2)}{4\hat{k}_n} \right]_{-h}^h = h - \frac{\sin(2\hat{k}_n h)}{2\hat{k}_n} \quad (A.36)$$

D'où :  $I_n = h - \frac{\sin(2\hat{k}_n h)}{2\hat{k}_n} + 2M_d h \sin^2(\hat{k}_n h)$  (A.37)

De (A.28) (A.34)(A.37), la solution recherchée pour l'amplitude s'écrit :

$$A_n = Kh \frac{2\omega^2}{(\omega^2 - \omega_n^2) \hat{k}_n^2 h^2} \frac{\hat{k}_n h \cos(\hat{k}_n h) - \sin(\hat{k}_n h)}{\left[ 1 - \frac{\sin(2\hat{k}_n h)}{2\hat{k}_n h} + 2M_d \sin^2(\hat{k}_n h) \right]} \quad (A.38)$$

A l'ordre zéro, en tenant compte de (A.30) et en négligeant donc la masse déposée et le coefficient de couplage, supposés petits, l'amplitude s'écrit :

$$A_n = -\frac{4e_{26}(-1)^{(n-1)/2}V}{n^2 \pi^2 c_{66} (\omega_n^2 / \omega^2 - 1)} \quad (A.39)$$

Cette dernière relation conclut la démonstration de Tiersten (p. 670 ref.<sup>33</sup>).

## 2. Admittance d'un quartz avec piégeage d'énergie

Cette partie est reprise de l'étude de Tiersten<sup>33</sup>.

Le piégeage d'énergie est provoqué par la métallisation partielle des électrodes. Dans cette partie, les deux électrodes en vis-à-vis sont deux bandes de longueur infinie dans la direction  $Ox_1$  et de largeur finie dans la direction  $Ox_3$ . Le déplacement de la vibration est donc fonction de la coordonnée  $x_3$ .

### 2.1 Relations d'orthogonalité

L'expression des déplacements en  $x_1$  est d'abord rappelée :

pour la partie non métallisée :  $u_{nv}^i = U_{nv}^i \sin(\hat{k}_{nv}^i x_2) e^{-\xi_{nv}^i (x_3 - l)}$ .

pour la partie métallisée :  $u_{nv}^e = U_{nv}^e \sin(\hat{k}_{nv}^e x_2) \cos(\xi_{nv}^e x_3)$

avec les deux relations :  $\tan(\xi_{nv}^e l) = \xi_{nv}^i / \xi_{nv}^e$ , (A.40)

$$U_{nv}^e \cos(\xi_{nv}^e l) - U_{nv}^i = 0 \quad (A.41)$$

Il est démontré que la relation (A.40) fournit un nombre fini  $N$  de solutions  $\xi_{nv}^e$ , tel que l'indice  $\nu$  est compris entre 1 et  $N$ . L'indice 1 correspond à une solution appelée harmonique et les  $(N-1)$  autres solutions sont appelées anharmoniques. Par ailleurs, l'infinité des solutions harmoniques est indicée par  $n$ , dont la valeur parcourt l'ensemble des entiers impairs.

La relation d'orthogonalité doit être reformulée pour tenir compte de la dépendance en  $x_3$  des déplacements. En fixant  $\nu = 1$ , et en utilisant la symétrie en  $x_3$  des solutions, Tiersten écrit la relation sous la forme suivante :

$$\int_{-h}^{+h} \left( \int_0^l u_n^e u_m^e dx_3 + \int_l^\infty u_n^i u_m^i dx_3 \right) dx_2 + h M_d \left( \int_0^l u_n^e u_m^e dx_3 \right) (h) + \dots \\ \dots + h M_d \left( \int_0^l u_n^e u_m^e dx_3 \right) (-h) = h \frac{L_m}{2} \delta_{nm} \quad (A.42)$$

où  $\left( \int_0^l u_n^e u_m^e dx_3 \right) (h)$  est l'intégrale :  $\int_0^l u_n^e u_m^e dx_3$ , sachant  $x_2 = h$ .

Cette relation considère que la partie non métallisée ne supporte aucune charge massique. Dans le cas contraire, la masse relative correspondante, désignée par  $M_d^i$ , intervient par l'ajout dans la partie gauche de l'équation (A.42) du terme :  $h M_d^i \left( \int_l^\infty u_n^e u_m^e dx_3 \right) (\pm h)$

La relation est également vraie si  $\nu$  n'est pas égal à un, et nous admettons sans démonstration que les modes anharmoniques obéissent à la même relation que les modes

harmoniques. La relation (A.42) reste alors formellement la même, mais en changeant l'indice  $n$  en double indice  $nv$ , donc en prenant  $u_{nv}^e$  au lieu de  $u_n^e$ , ainsi que  $u_{nv}^i$  au lieu de  $u_n^i$ . De la même façon, on doit changer  $m$  en  $m\mu$ . Le membre de droite de (A.42) devient alors

$$h \frac{L_{m\mu}}{2} \delta_{nm} \delta_{v\mu} \text{ au lieu de } h \frac{L_m}{2} \delta_{nm}.$$

$u_{nv}^e$  et  $u_{nv}^i$  s'écrivent comme produits de fonctions en  $x_3$  et de fonctions en  $x_2$ . Les intégrales doubles de l'équation (A.42) sont donc égales aux produits des intégrales en  $x_2$  par les intégrales en  $x_3$ .

$\int_0^l u_{nv}^e u_{nv}^e dx_3$  et  $\int_l^\infty u_{nv}^i u_{nv}^i dx_3$  s'obtiennent après calcul des intégrales suivantes :

$$\int_0^l \cos^2(\xi_{nv}^e x_3) dx_3 = \frac{l}{2} + \frac{\sin(2\xi_{nv}^e l)}{4\xi_{nv}^e}, \quad \int_l^\infty e^{-2\xi_{nv}^i(x_3-l)} dx_3 = \frac{1}{2\xi_{nv}^i}$$

Pour le calcul de  $\int_l^\infty u_{nv}^i u_{nv}^i dx_3$ , la deuxième intégrale doit être pondérée par  $\cos^2(\xi_{nv}^e l)$ , carré du rapport entre l'amplitude de  $u_{nv}^i$  et celle de  $u_{nv}^e$  (A.41). D'où :

$$\int_0^l u_{nv}^e u_{nv}^e dx_3 = \sin^2(\hat{k}_{nv}^e x_2) \left[ \frac{l}{2} + \frac{\sin(2\xi_{nv}^e l)}{4\xi_{nv}^e} \right]$$

$$\int_l^\infty u_{nv}^i u_{nv}^i dx_3 = \sin^2(\hat{k}_{nv}^i x_2) \frac{\cos^2(\xi_{nv}^e l)}{\xi_{nv}^i}$$

L'intégrale en  $x_2$  est celle obtenue par la relation (A.37), dans le cas du quartz infini.

Le résultat recherché pour la relation d'orthogonalité,  $l_{nv}$ , s'écrit alors comme somme de deux contributions, l'une de la zone métallisée,  $L_{nv}^e$ , et l'autre de la zone non métallisée,  $L_{nv}^i$  :

$$l_{nv} = l_{nv}^e + l_{nv}^i$$

avec,  $M_d^e$  désignant la masse relative sur la zone métallisée :

$$l_{nv}^e = \left[ l + \frac{\sin(2\xi_{nv}^e l)}{2\xi_{nv}^e} \right] \left[ 1 - \frac{\sin(2\hat{k}_{nv}^e h)}{2\hat{k}_{nv}^e h} + 2M_d^e \sin^2(\hat{k}_{nv}^e h) \right]$$

et,  $M_d^i$  désignant la masse relative sur la zone non métallisée :

$$l_{nv}^i = \frac{\cos^2(\xi_{nv}^e l)}{\xi_{nv}^i} \left[ 1 - \frac{\sin(2\hat{k}_{nv}^i h)}{2\hat{k}_{nv}^i h} + 2M_d^i \sin^2(\hat{k}_{nv}^i h) \right]$$

A l'ordre zéro en  $M_d$ ,  $L_{nv}$  s'exprime par :

$$l_{nv} \approx l + \frac{\sin(2\xi_{nv}^e l)}{2\xi_{nv}^e} + \frac{\cos^2(\xi_{nv}^e l)}{\xi_{nv}^i} \tag{A.43}$$

## 2.2 Calcul de l'amplitude des modes forcés et de l'admittance du quartz

La solution générale s'écrit :

pour la partie non métallisée :  $u^i = \sum_n \sum_v u_{nv}^i$

pour la partie métallisée :  $u^e = \sum_n \sum_v u_{nv}^e$

A partir des équations générales, on obtient les relations habituelles :

$$\sum_n \sum_v (\omega^2 - \omega_{nv}^2) u_{nv}^e = -\omega^2 K x_2 \quad (\text{A.44})$$

$$\sum_n \sum_v (\omega^2 - \omega_{nv}^2) u_{nv}^i = 0 \quad (\text{A.45})$$

en  $x_2 = \pm h$  :  $\sum_n \sum_v (\omega^2 - \omega_{nv}^2) u_{nv}^e = 0 \quad (\text{A.46})$

$$\sum_n \sum_v (\omega^2 - \omega_{nv}^2) u_{nv}^i = 0$$

Par définition, le potentiel d'excitation n'agissant pas sur la partie non métallisée, l'équation de comportement modifiée (A.45) reste homogène. En tenant compte des relations d'orthogonalité, la combinaison des équations portant sur la partie métallisée, (A.44) et (A.46), donne :

$$(\omega^2 - \omega_{nv}^2) U_{nv}^e h l_{nv} = -2\omega^2 K \int_{-h}^{+h} x_2 \sin(\hat{k}_{nv}^e x_2) \int_0^l \cos(\xi_{nv}^e x_3) dx_3 dx_2 \quad (\text{A.47})$$

La démarche employée dans le problème du quartz infini, aboutissant à la relation (A.38), peut alors s'appliquer et l'amplitude pour le quartz avec piégeage d'énergie s'écrit :

$$U_{nv}^e = Kh \frac{2\omega^2}{(\omega^2 - \omega_{nv}^2) \hat{k}_{nv}^2 h^2} \frac{\sin(\xi_{nv}^e l) [\hat{k}_n h \cos(\hat{k}_n h) - \sin(\hat{k}_n h)]}{\xi_{nv}^e l_{nv}}$$

En ne gardant que les termes d'ordre zéro, l'écriture de  $U_{nv}^e$  devient :

$$U_{nv}^e = (-1)^{(n-1)/2} \frac{8e_{26} \sin(\xi_{nv}^e l) V}{c_{66} (1 - \omega_{nv}^2 / \omega^2) \xi_{nv}^e l_{nv} n^2 \pi^2}$$

Le calcul de l'admittance se fait de façon classique. En notant  $l_a$  la longueur de l'électrode, la relation entre la charge électrique  $q_s(h)$  et le déplacement électrique  $D_2(h)$  devient :

$$q_s(h) = -2l_a \int_0^l D_2(h) dx_3 \quad (\text{A.48})$$

Le déplacement électrique ne dépend que de la partie métallisée et sa définition est toujours :

$$D_2 = e_{26} u_{,2}^e - \epsilon_{22} \phi_{,2}^e$$

L'expression finale du déplacement électrique prend donc la forme suivante :

$$D_2 = \left[ \frac{-V \epsilon_{22}}{2h} (1 + K_{26}^2) + \frac{e_{26} U_{nv}^e \cos(\xi_{nv}^e x_3)}{h} \right] e^{j\omega t} \quad (\text{A.49})$$

Après intégration en  $x_3$  du déplacement  $D_2$ , l'admittance s'écrit:

$$Y = \frac{j\omega 2l l_a \varepsilon_{22}}{2h} \left[ 1 + \hat{K}_{26}^2 + \frac{16\hat{K}_{26}^2 \sin^2(\xi_{nv}^e l)}{(\omega_{nv}^2 / \omega^2 - 1) \xi_{nv}^e l_{nv} l n^2 \pi^2} \right]$$

## ANNEXE 2 : DÉVELOPPEMENTS ANALYTIQUES

### 1. Calcul de la relation d'orthogonalité pour deux solutions identiques

La relation générale donnant l'amplitude des modes de vibration forcée (A.28), fait intervenir le terme  $I_m$ , calculée à partir de la relation (A.20). Dans l'Annexe 1.1, la détermination de  $I_m$  (A.35) ne pose pas de difficulté particulière, car la fréquence n'intervient pas dans le terme de surface de la forme bilinéaire, donnée par la relation (A.18).

Dans le cas général, la forme bilinéaire est donnée par la relation (A.15) qui n'est valable que si  $\omega_a \neq \omega_b$ . Les notations  $a$  et  $b$  indiquent des solutions quelconques, pas nécessairement des solutions propres de vibration. Dans le cas où  $\omega_a = \omega_b$ , la valeur de  $\mathcal{B}(\mathcal{S}^a, \mathcal{S}^a)$  s'obtient par passage à la limite :

$$\mathcal{B}(\mathcal{S}^a, \mathcal{S}^a) = \lim_{\omega_b \rightarrow \omega_a} \mathcal{B}(\mathcal{S}^a, \mathcal{S}^b) \quad (\text{A.50})$$

Le terme de surface, désigné par  $\mathcal{L}^a$ , apparaît sous la forme :

$$\mathcal{L}^a = \lim_{\omega_b \rightarrow \omega_a} \frac{\overline{I^{a,b}}}{\rho_q (\omega_b^2 - \omega_a^2)}$$

$(\omega_b^2 - \omega_a^2)$  tendant vers zéro, il faut effectuer un développement limité de  $\overline{I^{a,b}}$  au voisinage

de  $\omega_a$ . En posant :  $t = \omega_b^2 - \omega_a^2$ , nous obtenons :  $\frac{d\omega_b}{dt} = \frac{1}{2\omega_b}$ , et nous déduisons :

$$\mathcal{L}^a = \lim_{\omega_b \rightarrow \omega_a} \frac{\overline{I^{a,b}}}{\rho_q (\omega_b^2 - \omega_a^2)} = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\overline{I^{a,b}}}{\rho_q t} = \frac{1}{\rho_q} \left( \frac{\partial \overline{I^{a,b}}}{\partial t} \right)_{t=0} = \frac{1}{\rho_q} \left( \frac{d\omega_b}{dt} \frac{\partial \overline{I^{a,b}}}{\partial \omega_b} \right)_{\omega_b = \omega_a}$$

$$\text{d'où : } \mathcal{B}(\mathcal{S}^a, \mathcal{S}^a) = \int_{-h}^{+h} (u^a)^2 dx_2 + \mathcal{L}^a, \quad \text{avec : } \mathcal{L}^a = \frac{1}{2\omega_a \rho_q} \left( \frac{\partial \overline{I^{a,b}}}{\partial \omega_b} \right)_{\omega_b = \omega_a} \quad (\text{A.51})$$

Sauf dans le cas d'une surface mécaniquement bloquée, pour laquelle le déplacement est nul, la contrainte en surface,  $T_{12}$ , dépend linéairement du déplacement  $u$ . Le coefficient de proportionnalité peut dépendre de plusieurs paramètres, mais nous ne retenons que sa seule dépendance en fonction de la pulsation  $\omega$ . Soient donc deux fonctions,  $f_{+T}$  et  $f_{-T}$ , telles que les conditions aux limites mécaniques sont données par :

$$x_2 = +h : T_{12} = f_{+T}(\omega)u \quad (\text{A.52})$$

$$x_2 = -h : T_{12} = f_{-T}(\omega)u$$

Pour deux dépôts identiques sur les deux électrodes, nous avons :

$$f_{+T}(\omega) = -f_{-T}(\omega) \quad (\text{A.53})$$

Des équations (A.14) et (A.16), et en prenant un potentiel nul sur les électrodes,  $\overline{I_\varphi^{a,b}}$  s'écrit :

$$\overline{I_\varphi^{a,b}} = L_{+h}^{a,b} - L_{-h}^{a,b}$$

avec :  $L_{+h}^{a,b} = [f_{+T}(\omega_b) - f_{+T}(\omega_a)](u^a u^b)(h)$ , et  $L_{-h}^{a,b} = [f_{-T}(\omega_b) - f_{-T}(\omega_a)](u^a u^b)(-h)$

La dérivée de  $\overline{I_\varphi^{a,b}}$  s'obtient d'abord par celle de  $L_{+h}^{a,b}$ .

$$\frac{\partial}{\partial \omega_b} L_{+h}^{a,b} = \frac{d f_{+T}(\omega_b)}{d \omega_b} (u^a u^b)(h) + \frac{\partial u^b(h)}{\partial \omega_b} [f_{+T}(\omega_b) - f_{+T}(\omega_a)] u^a$$

Cette expression doit être évaluée en  $\omega_b = \omega_a$ . Sans anticiper sur les résultats ultérieurs, la formulation de  $u^b(h)$  est toujours celle d'une fonction continue et sans point singulier dont la dérivée reste bornée. Le second terme de l'expression tend donc vers zéro. A la fréquence de résonance, il est connu que l'amplitude du déplacement tend vers l'infini (hors amortissement), mais ce comportement est dû au coefficient définissant l'amplitude et non pas à la forme de la fonction  $u^b(h)$ . Le coefficient divergent sera déterminé ultérieurement. Nous notons la dérivée de  $f_{+T}(\omega)$  par  $f'_{+T}(\omega)$ . En tenant compte du fait que  $\omega_b$  est devenue une variable muette, nous déduisons :

$$\left( \frac{\partial L_{+h}^{a,b}}{\partial \omega_b} \right)_{\omega_b = \omega_a} = \left( \frac{d f_{+T}(\omega)}{d \omega} \right)_{\omega_a} (u^a(h))^2 = f'_{+T}(\omega_a) (u^a(h))^2$$

Le raisonnement est identique pour  $L_{-h}^{a,b}$ , et le terme de surface s'écrit donc :

$$L^a = \left[ f'_{+T}(\omega_a) (u^a(h))^2 - f'_{-T}(\omega_a) (u^a(-h))^2 \right] / (2\omega_a \rho_q) \quad (\text{A.54})$$

Si les dépôts sont symétriques, nous déduisons des relations (A.53) et (A.54) :

$$L^a = f'_{+T}(\omega_a) (u^a(h))^2 / (\omega_a \rho_q)$$

La même analyse est applicable au déplacement électrique dans le cas où le potentiel électrique sur les surfaces n'est pas nul. En imposant un déplacement nul, nous avons donc :

$$x_2 = +h : D = f_{+D}(\omega)\varphi \quad (\text{A.55})$$

$$x_2 = -h : D = f_{-D}(\omega)\varphi$$

D'où la détermination du terme de surface de  $\mathcal{B}(S^a, S^a)$  :

$$L^a = \left[ f'_{+D}(\omega_a) \varphi_a^2(h) - f'_{-D}(\omega_a) \varphi_a^2(-h) \right] / (2\omega_a \rho_q)$$

Si le potentiel est symétrique par rapport au centre du quartz, nous avons :  $\varphi(-h) = -\varphi(h)$ .

Sachant que  $D$  est constant, alors  $f_{-D}(\omega) = -f_{+D}(\omega)$ . Dans ce cas :

$$\mathcal{L}^a = f'_{+D}(\omega_a) \varphi_a^2(h) / (\rho_q \omega_a) \quad (\text{A.56})$$

Le raisonnement précédent est valable pour une solution quelconque du problème. Dans le cas où la solution est un mode propre de vibration, noté  $\hat{u}_n$  et de pulsation  $\omega_n$ , nous obtenons immédiatement le paramètre  $I_n$  sous la forme :

$$I_n = \mathcal{B}(\mathcal{S}, \mathcal{S}) = \int_{-h}^{+h} (\hat{u}_n)^2 dx_2 + \mathcal{L}^n \quad (\text{A.57})$$

où  $\mathcal{L}^n$  est la valeur prise par une des deux relations (A.54) ou (A.56) pour  $\omega_a = \omega_n$ .

## 2. Calcul détaillé de l'admittance pour un dépôt rigide et symétrique

### 2.1 Détermination des parties statique et motionnelle de l'admittance

Dans la partie principale du manuscrit, il est montré que l'admittance du quartz s'obtient de façon exacte, à partir de l'amplitude  $A_n$  (A.38) et du coefficient  $K$  (A.30), par la relation :

$$Y = j\omega \frac{S_q \varepsilon_{22}}{2h} \left[ 1 + \hat{K}_{26}^2 K_1 + \hat{K}_{26}^2 K_1 \sum_n \sin(\hat{k}_n h) \frac{A_n}{Kh} \right] \quad (\text{A.58})$$

où :

$$K_1 = \frac{1 - K_{26}^2}{1 - K_{26}^2 - M_d \hat{k}^2 h^2}, \quad \hat{K}_{26}^2 = \frac{K_{26}^2}{1 - K_{26}^2}, \quad \text{avec } K_{26}^2 = \frac{e_{26}^2}{\varepsilon_{22} \bar{c}_{66}} \quad (\text{A.59})$$

$K$  dépend de  $K_1$  par la relation :  $K = K_{0p} K_1$ , avec :  $K_{0p} = -\frac{e_{26} V}{2hc_{66}}$  (A.60)

Nous allons chercher une formulation plus détaillée de la relation donnant l'admittance (A.58)

. Dans un premier, nous récrivons les termes  $K_1$  et  $\frac{A_n}{Kh}$  :

$$K_1 = (1 - K_{26}^2) K_{10}, \text{ avec : } K_{10} = \frac{1}{1 - K_{26}^2 - M_d \hat{k}^2 h^2}, \Rightarrow \hat{K}_{26}^2 K_1 = K_{26}^2 K_{10} \quad (\text{A.61})$$

puis :

$$\left( \omega, \hat{k}_n \right) = \frac{A_n}{2Kh} \quad (\text{A.62})$$

d'où :

$$\left( \omega, \hat{k}_n \right) = -\frac{1}{\hat{k}_n^2 h^2 \left( \omega_n^2 / \omega^2 - 1 \right)} \frac{N}{D} \quad (\text{A.63})$$

avec :

$$N = \hat{k}_n h \cos(\hat{k}_n h) - \sin(\hat{k}_n h), \quad D = \left[ 1 - \frac{\sin(2\hat{k}_n h)}{2\hat{k}_n h} + 2M_d \sin^2(\hat{k}_n h) \right] \quad (\text{A.64})$$

L'admittance s'écrit alors :

$$Y = j\omega \frac{S_q \varepsilon_{22}}{2h} \left[ 1 + K_{26}^2 K_{10} + 2K_{26}^2 \sum_n K_{10} \sin(\hat{k}_n h) \left( \omega, \hat{k}_n \right) \right] \quad (\text{A.65})$$

Nous introduisons l'expression  $\mathcal{M}(\omega, \hat{k}_n)$  définie par la relation suivante :

$$\mathcal{M}(\omega, \hat{k}_n) = 2K_{26}^2 K_{10} \sin(\hat{k}_n h) \left( \omega, \hat{k}_n \right) \quad (\text{A.66})$$

Nous rappelons la relation fondamentale définissant les modes propres de vibration :

$$\tan(\hat{k}_n h) = \hat{k}_n h / (K_{26}^2 + M_d \hat{k}_n^2 h^2)$$

d'où : 
$$N = \hat{k}_n h \cos(\hat{k}_n h) - \sin(\hat{k}_n h) = -\sin(\hat{k}_n h) (1 - K_{26}^2 - M_d \hat{k}_n^2 h^2) \quad (\text{A.67})$$

et : 
$$D = \sin^2(\hat{k}_n h) \left[ 1 + \frac{1}{\tan^2(\hat{k}_n h)} - \frac{1}{\hat{k}_n^2 h^2} \frac{\hat{k}_n h}{\tan(\hat{k}_n h)} + 2M_d \right] = \sin^2(\hat{k}_n h) K_{4n} \quad (\text{A.68})$$

avec : 
$$K_{4n} = \left[ 1 + \frac{1}{\tan^2(\hat{k}_n h)} - \frac{K_{26}^2}{\hat{k}_n^2 h^2} + M_d \right] \quad (\text{A.69})$$

De (A.63)(A.67)(A.68)(A.69), nous pouvons écrire  $\mathcal{M}(\omega, \hat{k}_n)$  (A.66) sous la forme :

$$\mathcal{M}(\omega, \hat{k}_n) = 2K_{26}^2 \frac{K_{10} (1 - K_{26}^2 - M_d \hat{k}_n^2 h^2)}{\hat{k}_n^2 h^2 (\omega_n^2 / \omega^2 - 1) K_{4n}} \quad (\text{A.70})$$

Nous étudions le numérateur de cette expression désigné par  $\mathcal{Nm}$  :

$$\mathcal{Nm} = 2K_{26}^2 K_{10} (1 - K_{26}^2 - M_d \hat{k}_n^2 h^2) = 2K_{26}^2 \frac{(1 - K_{26}^2 - M_d \hat{k}_n^2 h^2)}{(1 - K_{26}^2 - M_d \hat{k}^2 h^2)}$$

En retranchant et en ajoutant le terme  $M_d \hat{k}^2 h^2$  au numérateur de  $\mathcal{Nm}$ , il apparaît :

$$\mathcal{Nm} = 2K_{26}^2 \left[ 1 - \frac{M_d (\hat{k}_n^2 h^2 - \hat{k}^2 h^2)}{(1 - K_{26}^2 - M_d \hat{k}^2 h^2)} \right] \quad (\text{A.71})$$

Sachant que  $\hat{k}$  et  $\omega$  sont proportionnels, alors :  $(\hat{k}_n^2 h^2 - \hat{k}^2 h^2) = \hat{k}^2 h^2 (\omega_n^2 / \omega^2 - 1)$ .

D'où : 
$$\mathcal{Nm} = 2K_{26}^2 \left[ 1 - K_{10} M_d \hat{k}^2 h^2 (\omega_n^2 / \omega^2 - 1) \right] \quad (\text{A.72})$$

Avec (A.72),  $\mathcal{M}(\omega, \hat{k}_n)$  (A.70) peut donc s'écrire :

$$\mathcal{M}(\omega, \hat{k}_n) = \frac{2K_{26}^2}{K_{4n} \hat{k}_n^2 h^2} \left[ \frac{1}{(\omega_n^2 / \omega^2 - 1)} - K_{10} M_d \hat{k}^2 h^2 \right]$$

En tenant compte de : 
$$\frac{1}{(\omega_n^2 / \omega^2 - 1)} = \frac{1}{(1 - \omega^2 / \omega_n^2)} - 1 \quad (\text{A.73})$$

Alors : 
$$\mathcal{M}(\omega, \hat{k}_n) = \frac{2K_{26}^2}{K_{4n} \hat{k}_n^2 h^2} \left[ \frac{1}{(1 - \omega^2 / \omega_n^2)} - 1 - K_{10} M_d \hat{k}^2 h^2 \right] \quad (\text{A.74})$$

Avec (A.66)(A.74), l'admittance (A.65) s'écrit finalement :

$$Y = j\omega C_{qs} \left[ 1 + K_{26}^2 K_{10} - \sum_n \frac{2K_{26}^2 (1 + K_{10} M_d \hat{k}^2 h^2)}{K_{4n} \hat{k}_n^2 h^2} + \sum_n \frac{2K_{26}^2}{K_{4n} \hat{k}_n^2 h^2} \frac{1}{(\omega_n^2 - \omega^2)} \right] \quad (A.75)$$

avec :  $C_{qs} = \frac{S_q \mathcal{E}_{22}}{2h}$ ,  $K_{10} = \frac{1}{1 - K_{26}^2 - M_d \hat{k}^2 h^2}$ ,  $K_{4n} = \left[ 1 + \frac{1}{\tan^2(\hat{k}_n h)} - \frac{K_{26}^2}{\hat{k}_n^2 h^2} + M_d \right]$

$Y$  contient une partie motionnelle, ayant le facteur  $(1 - \omega^2/\omega_n^2)$  au dénominateur, et une partie statique, variant lentement au voisinage de la résonance. La formule exacte de l'admittance (A.75) peut être maintenant évaluée au premier ordre de précision.

## 2.2 Détermination de l'admittance au premier ordre d'approximation en $K_{26}^2$ et

$M_d$

A partir de (A.61),  $K_{10}$  s'écrit :  $K_{10} \approx 1 + K_{26}^2 + M_d \hat{k}^2 h^2$  (A.76)

Dans l'expression (A.69) de  $K_{4n}$ ,  $\frac{1}{\tan^2(\hat{k}_n h)}$  est du second ordre et  $\frac{K_{26}^2}{\hat{k}_n^2 h^2}$  peut être pris égal

à  $\frac{4K_{26}^2}{n^2 \pi^2}$ . Au premier ordre,  $K_{4n}$  vaut donc :  $K_{4n} \approx 1 - \frac{4K_{26}^2}{n^2 \pi^2} + M_d$ . (A.77)

Par ailleurs, nous avons :  $\hat{k}_n^2 h^2 \approx \frac{n^2 \pi^2}{4} \left( 1 - \frac{8K_{26}^2}{n^2 \pi^2} - 2M_d \right)$ .

En ressortant le coefficient  $(n^2 \pi^2/4)$  du produit  $(\hat{k}_n^2 h^2 K_{4n})$ , nous définissons la constante  $K_{12n}$ , définie au premier ordre par :

$$K_{12n} = \left( 1 - 12K_{26}^2/n^2 \pi^2 - M_d \right) \quad (A.78)$$

Pour la partie motionnelle de (A.75), notée  $T_m$ , la fréquence d'étude étant proche de la  $n^{\text{ième}}$  résonance, la somme infinie peut se réduire, sans erreur significative, au  $n^{\text{ième}}$  terme. D'où :

$$T_m \approx j\omega C_{qs} \frac{8K_{26}^2}{n^2 \pi^2} \frac{1}{K_{12n} (1 - \omega^2/\omega_n^2)} \quad (A.79)$$

La partie statique de  $Y$  (A.75), notée  $T_s$ , s'exprime par :

$$T_s = j\omega C_{qs} \left[ 1 + K_{26}^2 K_{10} - 2K_{26}^2 \sum_n \frac{(1 + K_{10} M_d \hat{k}^2 h^2)}{K_{4n} \hat{k}_n^2 h^2} \right] \quad (A.80)$$

L'évaluation de ce terme n'est pas immédiate. En effet, il existe la relation exacte :

$$1/\tan(\hat{k}_n h) = K_{26}^2/\hat{k}_n h + M_d \hat{k}_n h$$

Pour  $n$  assez grand, et pour  $M_d$  non nul, il apparaît que le terme  $\tan^2(\hat{k}_n h)$  tend vers zéro.

Les modes de résonance ne sont plus voisins des harmoniques impairs et l'approximation

classique :  $\hat{k}_n h \approx n\pi/2$ , avec  $n$  impair n'est plus valide. Le dénominateur de  $T_s$  s'écrit alors avec un terme en  $(\hat{k}_n^4 h^4)$ , prépondérant pour les harmoniques élevés :

$$K_{4n} \hat{k}_n^2 h^2 = \left[ \hat{k}_n^2 h^2 (1 + M_d) + (K_{26}^2 + M_d \hat{k}_n^2 h^2)^2 - K_{26}^2 \right]$$

Nous ne savons donc pas calculer de façon rigoureuse la somme infinie de la relation (A.80). Il existe peut-être une solution analytique, mais elle nous semble nécessiter un fort arsenal mathématique.

Dans le cas particulier où  $M_d = 0$ ,  $T_s$  vaut au premier ordre :

$$T_s \approx j\omega C_{qs} \left[ 1 + \frac{K_{26}^2}{1 - K_{26}^2} - \sum_{n=1,3..} \frac{8K_{26}^2}{n^2 \pi^2} \left( 1 + \frac{12K_{26}^2}{n^2 \pi^2} \right) \right]$$

avec :

$$\sum_{n=1,3..} \frac{8K_{26}^2}{n^2 \pi^2} \left( 1 + \frac{12K_{26}^2}{n^2 \pi^2} \right) = K_{26}^2 \left( \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1,3..} \frac{1}{n^2} + K_{26}^2 \frac{96}{\pi^4} \sum_{n=1,3..} \frac{1}{n^4} \right) = K_{26}^2 (1 + K_{26}^2)$$

d'où :

$$T_s \approx j\omega C_{qs} \left[ 1 + \frac{K_{26}^2}{1 - K_{26}^2} - K_{26}^2 (1 + K_{26}^2) \right] \approx j\omega C_{qs}$$

En tenant compte de (A.79), au voisinage de la nième résonance, l'admittance totale s'écrit :

$$Y \approx \frac{j\omega S_q \varepsilon_{22}}{2h} \left[ 1 + \frac{8K_{26}^2}{n^2 \pi^2 (1 - 12K_{26}^2/n^2 \pi^2 - M_d)} \frac{1}{(1 - \omega^2/\omega_n^2)} \right] \quad (\text{A.81})$$

La capacité motionnelle  $C_m$  apparaît donc dépendante de la masse déposée et s'écrit :

$$C_m = \frac{1}{K_{12n}} \left( \frac{8K_{26}^2}{n^2 \pi^2} \right), \text{ avec : } K_{12n} = 1 - 12K_{26}^2/n^2 \pi^2 - M_d \quad (\text{A.82})$$

### 3. Adaptation du modèle des modes propres pour la microbalance

#### 3.1 Calcul de l'admittance pour une masse déposée dépendante de la fréquence

L'amplitude  $A_n$  du déplacement des modes forcés est calculée dans la partie principale(179). La formulation de  $A_n$  est identique à celle obtenue pour les dépôts rigides (A.38), en remplaçant, au dénominateur,  $(2M_d)$  par le nouveau paramètre  $M_R$  :

$$A_n = Kh \frac{2\omega^2}{(\omega^2 - \omega_n^2) \hat{k}_n^2 h^2} \frac{\hat{k}_n h \cos(\hat{k}_n h) - \sin(\hat{k}_n h)}{\left[ 1 - \frac{\sin(2\hat{k}_n h)}{2\hat{k}_n h} + M_R \sin^2(\hat{k}_n h) \right]} \quad (\text{A.83})$$

avec :

$$M_R = M_d + M_e, \text{ et : } M_e = \left( \frac{\partial(\omega M_d)}{\partial \omega} \right)_{\omega_n}$$

L'admittance est toujours définie par la relation (A.58) :

$$Y = j\omega \frac{S_q \mathcal{E}_{22}}{2h} \left[ 1 + \hat{K}_{26}^2 K_1 + \hat{K}_{26}^2 K_1 \sum_n \sin(\hat{k}_n h) \frac{A_n}{Kh} \right]$$

Nous reprenons le raisonnement de l'Annexe 2.2.1, mais sans en refaire le calcul détaillé et en n'indiquant que les points différents entre les deux formulations de l'admittance. Ces points sont au nombre de deux et la première différence est la présence de  $M_R$  au lieu de  $2M_d$  au dénominateur de  $A_n$ . Cela ne modifie que l'expression de  $K_{4n}$  (A.69) qui devient :

$$K_{4n} = \left[ 1 + \frac{1}{\tan^2(\hat{k}_n h)} - \frac{K_{26}^2}{\hat{k}_n^2 h^2} + M_e \right]$$

La deuxième différence provient du fait que  $M_d$  est dépendant de la pulsation et il est alors nécessaire de déterminer, pour chaque occurrence de  $M_d$  dans (A.83), s'il doit être évalué à la pulsation propre  $\omega_n$  ou à la pulsation d'excitation  $\omega$ . Les termes du dénominateur de (A.83) sont dépendants de  $\omega_n$ , et l'on peut écrire, au premier ordre à partir de (A.77) :

$$K_{4n} \approx 1 - \frac{4K_{26}^2}{n^2 \pi^2} + M_e(\omega_n), \quad \hat{k}_n^2 h^2 \approx \frac{n^2 \pi^2}{4} \left( 1 - \frac{8K_{26}^2}{n^2 \pi^2} - 2M_d(\omega_n) \right) \quad (\text{A.84})$$

Le seul paramètre pour lequel  $M_d$  est dépendant de la pulsation courante  $\omega$  est le coefficient

$K$ , qui s'écrit :

$$K = - \frac{e_{26} V (1 - K_{26}^2)}{2hc_{66} (1 - K_{26}^2 - M_d(\omega) \hat{k}^2 h^2)}$$

La relation (A.76) devient alors :  $K_1 \approx 1 + K_{26}^2 + M_d(\omega) \hat{k}^2 h^2$

Pour le calcul de l'amplitude,  $M_d(\omega)$  intervient d'abord dans la relation (A.71). Ensuite, dans l'équation (A.74), le terme  $(K_{10} M_d \hat{k}^2 h^2)$  doit être remplacé par :

$$K_{10} \frac{(M_d(\omega_n) \hat{k}_n^2 - M_d(\omega) \hat{k}^2) \hat{k}^2 h^2}{\hat{k}_n^2 - \hat{k}^2}$$

La relation (A.80), donnant la contribution de la partie statique,  $T_s$ , de l'admittance s'écrit :

$$T_s = j\omega C_{qs} \left[ 1 + K_{26}^2 K_{10} - \sum_n \frac{2K_{26}^2}{K_{4n} \hat{k}_n^2 h^2} \left( 1 + K_{10} \frac{(M_d(\omega_n) \hat{k}_n^2 - M_d(\omega) \hat{k}^2) \hat{k}^2 h^2}{\hat{k}_n^2 - \hat{k}^2} \right) \right] \quad (\text{A.85})$$

$T_s$  est peu différente de  $j\omega C_{qs}$ , mais nous ne savons pas estimer si la valeur obtenue est supérieure ou inférieure à celle obtenue pour le problème avec dépôt rigide (A.80). Nous nous contenterons de l'approximation :  $T_s \approx j\omega C_{qs}$ .

En conservant l'hypothèse d'une fréquence d'étude proche de la  $n^{\text{ième}}$  résonance, et en tenant compte de la nouvelle formulation de  $K_{4n}$  (A.84), l'expression de l'admittance devient :

$$Y \approx \frac{j\omega S_q \varepsilon_{22}}{2h} \left[ 1 + \frac{8K_{26}^2}{n^2 \pi^2 \left[ 1 - 12 K_{26}^2 / n^2 \pi^2 - 2M_d + M_e \right]} \frac{1}{\left( 1 - \omega^2 / \omega_n^2 \right)} \right] \quad (\text{A.86})$$

Nous en concluons que la dépendance en fréquence de la masse du dépôt modifie la capacité motionnelle qui s'écrit alors :

$$C_m = \left( \frac{8K_{26}^2}{n^2 \pi^2} \right) \frac{1}{\left[ 1 - 12 K_{26}^2 / n^2 \pi^2 - 2M_d + M_e \right]}$$

### 3.2 Dépôts différents sur les deux faces du quartz

Nous rappelons d'abord la formulation des conditions aux limites particulières pour le cas des dépôts dissymétriques.

L'épaisseur et la masse volumique du dépôt supérieur sont désignées respectivement par  $h'$  et  $\rho'$ , et celles du dépôt inférieur par  $h''$  et  $\rho''$ . Les conditions aux limites s'écrivent :

$$\text{en } x_2 = +h : \quad c_{66}u_{,2} + e_{26}\varphi_{,2} - 2\rho'h'\omega^2 u = 0 \quad (\text{A.87})$$

$$\text{en } x_2 = -h : \quad c_{66}u_{,2} + e_{26}\varphi_{,2} + 2\rho''h''\omega^2 u = 0 \quad (\text{A.88})$$

Les paramètres intermédiaires sont les suivants :

$$m_m = \rho'h' + \rho''h'', \quad a = \frac{(\rho'h' - \rho''h'')}{(\rho'h' + \rho''h'')}, \quad m_g = \frac{4\rho'h'\rho''h''}{\rho'h' + \rho''h''} \Rightarrow m_g = (1 - a^2)m_m \quad (\text{A.89})$$

$$\text{avec également : } M_d = \frac{m_m}{\rho_q h}$$

L'utilisation des changements de variables suivants :

$$\varphi = \hat{\varphi} + Vx_2 / (2h) \quad (\text{A.90})$$

$$u = \hat{u} + K(x_2 - ah), \quad \text{avec } K = -e_{26}V / \left[ 2h(c_{66} - m_g \omega^2 h) \right] \quad (\text{A.91})$$

permet d'obtenir directement le système :

$$c_{66}\hat{u}_{,22} + e_{26}\hat{\varphi}_{,22} + \rho_q \omega^2 \hat{u} = -\rho_q \omega^2 K(x_2 - ah) \quad (\text{A.92})$$

$$e_{66}\hat{u}_{,22} - \varepsilon_{22}\hat{\varphi}_{,22} = 0$$

$$x_2 = +h : \quad c_{66}\hat{u}_{,2} + e_{26}\hat{\varphi}_{,2} - 2\rho'h'\omega^2 \hat{u} = 0 \quad (\text{A.93})$$

$$x_2 = -h : \quad c_{66}\hat{u}_{,2} + e_{26}\hat{\varphi}_{,2} + 2\rho''h''\omega^2 \hat{u} = 0$$

$$x_2 = \pm h \quad \hat{\varphi} = 0 \quad (\text{A.94})$$

#### 3.2.1 Solution du système homogène

Le système n'étant pas symétrique, le centre du quartz n'est plus le zéro des fonctions. On doit donc rechercher une solution, à  $V=0$ , de la forme :

$$\hat{u} = A \sin(\hat{k}x_2 + \theta), \quad \hat{\varphi} = \frac{e_{26}}{\varepsilon_{22}}(\hat{u} + Cx_2 + D) \quad (\text{A.95})$$

De (A.94), on déduit :  $C = -\frac{1}{h} \sin(\hat{k}h) \cos \theta \quad D = -\cos(\hat{k}h) \sin \theta$  (A.96)

Avec (A.95) et (A.96), les équations des conditions aux limites, (A.87) (A.88), deviennent :

$$\bar{c}_{66} \eta \cos(\hat{k}h + \theta) - \frac{e_{26}^2}{\varepsilon_{22} h} \sin(\hat{k}h) \cos \theta - 2\rho' h' \omega^2 \sin(\hat{k}h + \theta) = 0 \quad (A.97)$$

$$\bar{c}_{66} \hat{k} \cos(-\hat{k}h + \theta) - \frac{e_{26}^2}{\varepsilon_{22} h} \sin(\hat{k}h) \cos \theta + 2\rho'' h'' \omega^2 \sin(-\hat{k}h + \theta) = 0 \quad (A.98)$$

Par soustraction de (A.97) et de (A.98), on obtient :

$$\tan \theta \left[ \bar{c}_{66} \hat{k} \sin(\hat{k}h) + \omega^2 (\rho'' h'' + \rho' h') \cos(\hat{k}h) \right] = -\omega^2 (\rho' h' - \rho'' h'') \sin(\hat{k}h)$$

On déduit une première relation pour  $\theta$  :

$$\tan \theta = -\frac{a}{1/(M_d \hat{k}h) + \cot(\hat{k}h)} \quad (A.99)$$

En sommant (A.97) et (A.98), on obtient :

$$2\bar{c}_{66} \hat{k} \cos(\hat{k}h) \cos \theta - 2\frac{e_{26}^2}{\varepsilon_{22} h} \sin(\hat{k}h) \cos \theta - 2\omega^2 \left[ (\rho' h' - \rho'' h'') \cos(\hat{k}h) \sin \theta + (\rho' h' + \rho'' h'') \sin(\hat{k}h) \cos \theta \right] = 0$$

ce qui donne une seconde relation pour  $\theta$  :

$$\tan \theta = \frac{\hat{k}h - \tan(\hat{k}h) (K_{26}^2 + M_d \hat{k}^2 h^2)}{a M_d \hat{k}^2 h^2} \quad (A.100)$$

Si  $a \neq 0$ , l'égalité entre (A.99) et (A.100) permet d'écrire :

$$\left[ \hat{k}h - \tan(\hat{k}h) (K_{26}^2 + M_d \hat{k}^2 h^2) \right] \left[ 1/(M_d \hat{k}h) + \cot(\hat{k}h) \right] + a^2 M_d \hat{k}^2 h^2 = 0 \quad (A.101)$$

En posant :

$$X_\eta = \frac{\tan(\hat{k}h)}{\hat{k}h}, \quad K_\eta = K_{26}^2 + M_d \hat{k}^2 h^2, \quad K_\eta^1 = K_{26}^2 + M_d \hat{k}^2 h^2 (1 - a^2)$$

il apparaît une équation du second degré en  $X_\eta$  qui s'écrit :

$$(1 - X_\eta K_\eta) (X_\eta + M_d) + M_d^2 \hat{k}^2 h^2 a^2 X_\eta = -X_\eta^2 K_\eta + X_\eta (1 - M_d K_\eta^1) + M_d = 0$$

Sachant que :  $K_\eta - K_\eta^1 = M_d \hat{k}^2 h^2 a^2$ , le discriminant s'obtient sous la forme :

$$\Delta = (1 + M_d K_\eta^1)^2 + 4M_d^2 \hat{k}^2 h^2 a^2$$

En posant :  $\lambda_0 = \frac{M_d^2 \hat{k}^2 h^2 a^2}{(1 + M_d K_\eta^1)^2}$ ,  $\lambda_1 = \frac{\sqrt{1 + 4\lambda_0} - 1}{2}$ ,  $\lambda_{\eta,a} = \lambda_1 (1 + M_d K_\eta^1)$  (A.102)

La racine du discriminant est égale à :  $\sqrt{\Delta} = (1 + M_d K_\eta^1) (1 + 2\lambda_1)$

La solution générale s'écrit alors :  $X_\eta = \frac{(1 - M_d K_\eta^1) \pm (1 + M_d K_\eta^1) (1 + 2\lambda_1)}{2K_\eta}$ .

Les deux solutions particulières s'expriment par :

$$X_{\eta,1} = \frac{1 + \lambda_{\eta,a}}{K_\eta}, \quad X_{\eta,2} = -\frac{M_d K_\eta^1 + \lambda_{\eta,a}}{K_\eta}$$

Pour les dépôts symétriques, on a  $a=0$ , ainsi que  $\lambda_0 = \lambda_1 = \lambda_{\eta,a} = 0$ . L'équation (A.101) n'est cependant plus valide sous sa forme, ce qui interdit  $X_{\eta,2}$  comme solution du problème.

On retrouve alors la solution unique :

$$X_\eta = 1/K_\eta \Rightarrow \tan(\hat{k}h) = \hat{k}h / (K_{26}^2 + M_d \hat{k}^2 h^2)$$

Si les dépôts ne sont pas symétriques, les deux solutions  $X_{\eta,1}$  et  $X_{\eta,2}$  sont autorisées, et le terme additionnel  $\lambda_{\eta,a}$  est différent de 0. La deuxième solution  $X_{\eta,2}$  mettant en jeu les harmoniques pairs s'écrit :

$$\frac{\tan(\hat{k}h)}{\hat{k}h} = -M_d - \frac{\lambda_{\eta,a} - M_d^2 \hat{k}^2 h^2 a^2}{(K_{26}^2 + M_d \hat{k}^2 h^2)}, \quad a \neq 0$$

pour  $M_d K_{26}^2 \ll 1$  :  $\tan(\hat{k}h) \approx -M_d \hat{k}h$ , d'où :  $\omega_n = \frac{n\pi}{h} \left( \frac{\bar{c}_{66}}{\rho_q} \right)^{1/2} (1 - M_d)$

Pour la première solution, le cas des couches minces permet une approximation sur  $\lambda_0$ .

(A.102) donne :  $\lambda_1 \approx \lambda_0 \approx M_d^2 \hat{k}^2 h^2 a^2$ .

on obtient donc :  $X_{\eta,1} \approx \lambda_1 / K_\eta$ , et  $\tan(\hat{k}h) \approx \frac{\hat{k}h}{K_{26}^2 + M_d \hat{k}^2 h^2} (1 + M_d^2 \hat{k}^2 h^2 a^2)$ .

(A.103)

Ce qui aboutit à :  $\omega_n \approx \frac{n\pi}{2h} \left( \frac{\bar{c}_{66}}{\rho_q} \right)^{1/2} \left[ 1 - \frac{4K_{26}^2}{n^2 \pi^2} - M_d \left( 1 - M_d - M_d^2 - M_d^2 \frac{n^2 \pi^2}{4} a^2 \right) \right]$

Par ailleurs, de (A.100), on déduit :  $\tan \theta = -\frac{\lambda_{\eta,a}}{a M_d \hat{k}_n h} \approx -\hat{k}_n h M_d a \approx -\frac{n\pi}{2} M_d a$  (A.104)

### 3.2.2 Calcul de l'amplitude du déplacement des modes forcés

Nous mettons en application la relation (A.28) :

$$A_n = \frac{I_{g0}}{(\omega^2 - \omega_n^2) I_n} \text{ avec: } I_{g0} = \int_{-h}^{+h} g_f(x_2, \omega) \hat{u}_m dx_2$$

$g_f(x_2, \omega)$  est le second membre de l'équation de comportement (A.92) :

$$g_f(x_2, \omega) = -\rho_q \omega^2 K(x_2 - ah)$$

$I_n$  est donné par l'équation (A.20).

Les conditions aux limites n'étant plus symétriques, la forme bilinéaire permettant la relation d'orthogonalité est un peu modifiée, et fait intervenir le coefficient de dissymétrie  $a$  (A.89). A partir des relations (A.89) (A.93), ces conditions aux limites s'écrivent donc :

$$\text{en } x_2 = +h : T_{12} = (1+a) M_d \rho_q \omega^2 h \hat{u}, \quad \varphi = 0 \quad (\text{A.105})$$

$$\text{en } x_2 = -h : T_{12} = -(1-a) M_d \rho_q \omega^2 h \hat{u}, \quad \varphi = 0 \quad (\text{A.106})$$

A partir de (A.14)(A.15), nous obtenons la formulation de  $I_n$  :

$$I_n = \int_{-h}^{+h} \hat{u}_n^2 dx_2 + h(1+a) M_d [\hat{u}_n(h)]^2 + h(1-a) M_d [\hat{u}_n(-h)]^2 \quad (\text{A.107})$$

Le déplacement s'écrit :  $\hat{u}_n = \sin(\hat{k}_n x_2 + \theta_n)$ , il s'en déduit :

$$\begin{aligned} \int_{-h}^{+h} \hat{u}_n^2 dx_2 &= \int_{-h}^h \left[ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos(2\hat{k}_n x_2 + 2\theta_n) \right] dx_2 = h - \left[ \sin(2\hat{k}_n x_2 + 2\theta_n) / 4\hat{k}_n \right]_{-h}^h \\ \int_{-h}^{+h} \hat{u}_n^2 dx_2 &= h - \frac{1}{4\hat{k}_n} \left[ \cos(2\hat{k}_n h) \sin(2\theta_n) + \sin(2\hat{k}_n h) \cos(2\theta_n) \right]_{-h}^h \end{aligned} \quad (\text{A.108})$$

Le développement de :  $[\hat{u}_n(\pm h)]^2 = \left[ \cos(\hat{k}_n h) \sin(\theta_n) \pm \sin(\hat{k}_n h) \cos(\theta_n) \right]^2$  donne :

$$\sin^2(\pm \hat{k}_n h + \theta_n) = \cos^2(\theta_n) \sin^2(\hat{k}_n h) \left[ 1 + \frac{\tan^2(\theta_n)}{\tan^2(\hat{k}_n h)} \pm 2 \frac{\tan(\theta_n)}{\tan(\hat{k}_n h)} \right]$$

De (A.107)(A.108) et des parties paire et impaire de l'expression ci-dessus,  $I_n$  s'écrit donc :

$$I_n = h - \frac{1}{2\hat{k}_n} \left[ \sin(2\hat{k}_n h) \cos(2\theta_n) \right] + 2h M_d \cos^2(\theta_n) \sin^2(\hat{k}_n h) \left[ 1 + \frac{\tan^2(\theta_n)}{\tan^2(\hat{k}_n h)} + 2a \frac{\tan(\theta_n)}{\tan(\hat{k}_n h)} \right]$$

L'équation intégrale donnant  $I_{g0}$  s'écrit :

$$I_{g0} = \omega^2 K \int_{-h}^{+h} -(x_2 - ah) \sin(\hat{k}_m x_2 + \theta_m) x_2 dx_2 \quad (\text{A.109})$$

Entre  $-h$  et  $+h$ , l'intégration ne s'effectue que sur la partie paire de la fonction :

$$-\int_{-h}^{+h} (x_2 - ah) \sin(\hat{k}_m x_2 + \theta_m) dx_2 = \cos \theta_m \left[ \frac{2h}{\hat{k}_m} \cos(\hat{k}_m h) - \frac{2}{\hat{k}_m^2} \sin(\hat{k}_m h) + \frac{2ah}{\hat{k}_m} \sin(\hat{k}_m h) \tan \theta_m \right]$$

$$\text{d'où : } I_{g0} = \cos \theta_m \frac{2\omega^2 K}{\hat{k}_m^2} \left[ \hat{k}_m h \cos(\hat{k}_m h) - \sin(\hat{k}_m h) + a \hat{k}_m h \sin(\hat{k}_m h) \tan \theta_m \right] \quad (\text{A.110})$$

En appliquant la relation (A.28), l'amplitude du déplacement s'écrit donc :

$$\text{et : } A_n = Kh \frac{\cos \theta_n 2\omega^2}{(\omega^2 - \omega_n^2) \hat{k}_n^2 h^2} \frac{\left[ \hat{k}_n h \cos(\hat{k}_n h) - \sin(\hat{k}_n h) + a \hat{k}_n h \sin(\hat{k}_n h) \tan \theta_n \right]}{(I_n/h)} \quad (\text{A.111})$$

$$\frac{I_n}{h} = 1 - \frac{1}{2\hat{k}_n h} \left[ \sin(2\hat{k}_n h) \cos(2\theta_n) \right] + 2M_d \cos^2(\theta_n) \sin^2(k_n h) \left[ 1 + \frac{\tan^2(\theta_n)}{\tan^2(\hat{k}_n h)} + 2a \frac{\tan(\theta_n)}{\tan(\hat{k}_n h)} \right]$$

En appliquant le changement de variable (A.90)(A.91), la solution en  $(u, \varphi)$  du problème complet s'écrit alors :

$$u = \left[ K(x_2 - ah) + \sum_n A_n \sin(\hat{k}_n x_2 + \theta_n) \right] e^{j\omega t} \quad (\text{A.112})$$

$$\varphi = \left\{ \frac{Vx_2}{2h} + \frac{e_{26}}{\varepsilon_{22}} \sum_n A_n \left[ \sin(\hat{k}_n x_2 + \theta_n) - \cos \theta_n \sin(\hat{k}_n h) \frac{x_2}{h} - \cos(\hat{k}_n h) \sin \theta_n \right] \right\} e^{j\omega t} \quad (\text{A.113})$$

### 3.2.3 Admittance du quartz à électrodes dissymétriques

Les deux relations donnant le déplacement électrique  $D_2$  et l'admittance  $Y$  sont :

$$D_2 = e_{26}u_{,2} - \varepsilon_{22}\varphi_{,2}, \quad Y = -j\omega D_2(h)S_q/V$$

Dans l'expression finale de l'admittance, le seul terme additionnel par rapport à la relation pour le quartz symétrique (A.58) est le coefficient  $\cos \theta_n$ , en facteur de  $\left[ -\sin(\hat{k}_n h) x_2/h \right]$  dans la définition du potentiel (A.113). Les autres termes additionnels, dans le déplacement (A.112) et le potentiel (A.113), sont constants et disparaissent après dérivation.

Le coefficient  $K$  (A.91) s'écrit, à partir de (A.60), sous la forme modifiée suivante :

$$K = K_{0p}K_{1a}, \text{ avec : } K_{1a} = (1 - K_{26}^2) / \left[ 1 - K_{26}^2 - M_d(1 - a^2)\hat{k}^2 h^2 \right] \quad (\text{A.114})$$

L'admittance s'obtient finalement à partir de la relation générale (A.58) :

$$Y = j\omega \frac{S_q \varepsilon_{22}}{2h} \left[ 1 + \hat{K}_{26}^2 K_{1a} + 2 \sum_n \hat{K}_{26}^2 K_{1a} \sin(\hat{k}_n h) \cos \theta_n \frac{A_n}{2Kh} \right] \quad (\text{A.115})$$

Par rapport à la relation (A.58), la nouvelle expression de l'admittance (A.115) diffère par la valeur de  $K_{1a}$ , la formulation du dénominateur et du numérateur de  $A_n$  et la présence du coefficient  $\cos \theta_n$  dans la somme infinie.

Comme dans la relation (A.66), d'une part, et les relations (A.62)(A.63), d'autre part, nous définissons  $\mathcal{M}_a(\omega, \hat{k}_n)$  et  $\left( \cos \theta_n \frac{A_n}{2Kh} \right)$  par les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_a(\omega, \hat{k}_n) &= 2\hat{K}_{26}^2 K_{1a} \sin(\hat{k}_n h) \cos \theta_n \frac{A_n}{2Kh} \\ \cos \theta_n \frac{A_n}{2Kh} &= -\frac{1}{\hat{k}_n^2 h^2 (\omega_n^2 / \omega^2 - 1)} \frac{N_a}{D_a} \end{aligned} \quad (\text{A.116})$$

avec :  $N_a = \cos^2 \theta_n \left[ \hat{k}_n h \cos(\hat{k}_n h) - \sin(\hat{k}_n h) + a\hat{k}_n h \sin(\hat{k}_n h) \tan \theta_n \right], \quad D_a = \frac{I_n}{h}$

Les évaluations au premier ordre des différents paramètres sont données par (A.103)(A.104). En particulier :  $\tan \theta \approx -\hat{k}hM_d a$ , et  $N_a$  s'estime donc par la relation :

$$N_a \approx -\cos^2 \theta_n \sin(\hat{k}_n h) \left[ 1 - K_{26}^2 - M_d (1 - a^2) \hat{k}_n^2 h^2 \right]$$

A partir de (A.111), le terme  $D_a$  s'exprime sous une forme voisine de la relation (A.68) :

$$D_a = \cos^2 \theta_n \sin^2(\hat{k}_n h) K_{4na} \quad (\text{A.117})$$

$$K_{4na} = (1 + \tan^2(\theta_n)) \left( 1 + \frac{1}{\tan^2(\hat{k}_n h)} \right) - \frac{[1 - \tan^2(\theta_n)]}{\hat{k}_n h \tan(\hat{k}_n h)} + 2M_d \left[ 1 + \frac{\tan^2(\theta_n)}{\tan^2(k_n h)} + 2a \frac{\tan(\theta_n)}{\tan(k_n h)} \right]$$

Le terme  $(\cos^2 \theta_n)$  disparaît donc de la relation (A.116) qui s'écrit :

$$\cos \theta_n \frac{A_n}{2Kh} = \frac{1}{\hat{k}_n^2 h^2 (\omega_n^2 / \omega^2 - 1)} \frac{\sin(\hat{k}_n h) \left[ 1 - K_{26}^2 - M_d (1 - a^2) \hat{k}_n^2 h^2 \right]}{\sin^2(\hat{k}_n h) K_{4na}}$$

La suite de la démarche est identique à celle du paragraphe 2.1,  $M_d$  étant remplacé par  $M_d(1 - a^2)$  dans l'expression de (A.71). Le coefficient  $(1 - a^2)$  intervient alors dans la seule partie statique de l'admittance, désignée  $T_s$  dans la relation (A.80).

Le dernier terme restant à évaluer est alors  $K_{4na}$  (A.117), et sachant que :  $\tan \theta \approx -\hat{k}hM_d a$ , tous les termes en  $\tan^2(\theta_n)$  sont du deuxième ordre en  $M_d$ , et donc négligeables. En tenant compte de (A.103), le dernier terme de  $K_{4na}$ , linéaire en  $\tan \theta$ , s'écrit :

$$2a \frac{\tan(\theta_n)}{\tan(k_n h)} \approx -2 \frac{\hat{k}h}{\tan(k_n h)} = -2 (K_{26}^2 + M_d \hat{k}^2 h^2) M_d a^2$$

Ce terme est du second ordre, et  $K_{4na}$  peut donc être assimilé, au premier ordre, à  $K_{4n}$  (A.69).

La partie motionnelle de l'admittance n'est donc pas modifiée et la relation (A.79) reste valable. La partie statique de l'admittance (A.80) est peut-être un peu modifiée, mais d'un facteur qui reste indéterminé.

En conclusion, la dissymétrie du dépôt ne modifie pas, au premier ordre, l'expression de l'admittance (A.81).

## **4. Quartz au contact d'une solution conductrice**

### **4.1 Fréquences propres de vibration**

Dans cette partie, la face supérieure du quartz n'a pas d'électrode et se trouve totalement au contact d'un électrolyte. Nous rappelons d'abord les notations et les équations utilisées. La

constante diélectrique du vide, la permittivité relative de la solution et la conductivité de la solution sont notées respectivement  $\varepsilon_0, \varepsilon_r, \sigma_s$ . La permittivité complexe est définie par :

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_0 \varepsilon_r - j \sigma_s / \omega \quad (\text{A.118})$$

$V - \varphi_h$  est le potentiel dans l'électrode immergée,  $\varphi_h$  celui à l'interface quartz-solution, et  $l_s$  une longueur voisine de celle de la ligne de champ dans la solution.  $D_{2s}$  est le déplacement électrique dans la solution, à l'interface avec le quartz. La coordonnée curviligne le long de la ligne de champ est notée  $n_c$ .

Dans la solution, les équation s'écrivent :

$$\frac{V - 2\varphi_h}{l_s} = \left( \frac{\partial \varphi}{\partial n_c} \right)_{(\text{interface solution / quartz})}, \quad D_{2s} = \frac{\bar{\varepsilon}}{l_s} (2\varphi_h - V) \quad (\text{A.119})$$

De la relation locale (A.118), et de la longueur  $l_s$ , il se déduit l'admittance de la solution par :

$$Y_s = j\bar{\varepsilon} S_q \omega / l_s = jC_s \omega + G_s \quad (\text{A.120})$$

d'où :  $C_s = \varepsilon_0 \varepsilon_r S_q / l_s, G_s = S_q \sigma_s / l_s$

De la même façon, la capacité parallèle du quartz (A.81), notée  $C_0$ , est assimilée à la capacité statique  $C_{qs}$  (A.75), et s'écrit :

$$C_0 = \varepsilon_{22} S_q / 2h, \text{ avec l'admittance } Y_0 = jC_0 \omega \quad (\text{A.121})$$

Les équations dans le quartz sont les suivantes:

$$c_{66} u_{,22} + e_{26} \varphi_{,22} + \rho_q \omega^2 u = 0 \quad (\text{A.122})$$

$$e_{26} u_{,22} - \varepsilon_{22} \varphi_{,22} = D_{2,2} = 0 \quad (\text{A.123})$$

$$\text{en } x_2 = \pm h : c_{66} u_{,2} + e_{26} \varphi_{,2} \mp 2\rho' h' \omega^2 u = 0 \quad (\text{A.124})$$

$$\text{en } x_2 = +h : D_2 = D_{2s} = \bar{\varepsilon} (2\varphi_h - V) / l_s \quad (\text{A.125})$$

$$\text{en } x_2 = 0 : \varphi = 0 \quad (\text{A.126})$$

$$\text{En posant : } \bar{\gamma} = \frac{2\bar{\varepsilon}h}{\varepsilon_{22}l_s} = \frac{Y_s}{Y_0} \quad (\text{A.127})$$

$$\text{L'équation (A.125) s'écrit : } D_2 = \frac{\varepsilon_{22}}{h} \bar{\gamma} \left( \varphi_h - \frac{V}{2} \right) \quad (\text{A.128})$$

A partir de ce système d'équations, il faut trouver un changement de variables qui reporte la dépendance en  $V$  dans la partie droite de l'équation de comportement. Pour cela, le potentiel et le déplacement sont redéfinis sous la forme :

$$\varphi = \hat{\varphi} + K_\varphi \frac{Vx_2}{2h}, \quad u = \hat{u} + K_u x_2 \quad (\text{A.129})$$

où  $K_\varphi$  et  $K_u$  sont deux paramètres inconnus à déterminer.

L'équation des conditions aux limites mécaniques (A.124) impose :

$$K_u = -K_\varphi e_{26} V / \left[ 2h(c_{66} - 2\rho'h'\omega^2 h) \right] \quad (\text{A.130})$$

La constante  $K$  (A.30) intervient donc en facteur de proportionnalité entre  $K_\varphi$  et  $K_u$  :

$$K_u = K_\varphi K \quad (\text{A.131})$$

De la relation générale du déplacement électrique (A.7), nous définissons  $\hat{D}_2$  par :

$$\hat{D}_2 = e_{26}\hat{u}_{,2} - \varepsilon_{22}\hat{\varphi}_{,2} \quad (\text{A.132})$$

Le déplacement électrique vrai,  $D_2$ , s'écrit :

$$D_2 = e_{26}\hat{u}_{,2} - \varepsilon_{22}\hat{\varphi}_{,2} + e_{26}K_u - \varepsilon_{22}K_\varphi \frac{V}{2h} = \hat{D}_2 + K_\varphi \left( e_{26}K - \varepsilon_{22} \frac{V}{2h} \right)$$

La conditions aux limites (A.128) devient :

$$\text{en } x_2 = +h : D_2 = \hat{D}_2 + K_\varphi \left( e_{26}K - \varepsilon_{22} \frac{V}{2h} \right) = \frac{\varepsilon_{22}}{h} \bar{\gamma} \left( \varphi_h - \frac{V}{2} \right) \quad (\text{A.133})$$

De la relation (A.129), et en définissant  $\hat{\varphi}_h = \hat{\varphi}(h)$ , nous pouvons écrire :

$$\varphi_h = \hat{\varphi}_h + K_\varphi \frac{V}{2}$$

L'équation (A.133) devient :

$$\text{en } x_2 = +h : \hat{D}_2 = \frac{\varepsilon_{22}}{h} \bar{\gamma} \hat{\varphi}_h + K_\varphi \frac{V}{2} \frac{\varepsilon_{22}}{h} \bar{\gamma} - \bar{\gamma} \frac{V\varepsilon_{22}}{2h} - K_\varphi \left( e_{26}K - \frac{V\varepsilon_{22}}{2h} \right)$$

Comme pour les conditions aux limites mécaniques, il est possible de faire disparaître la dépendance en  $V$  dans cette relation. Cette condition est remplie si, et seulement si :

$$K_\varphi \frac{V}{2} \frac{\varepsilon_{22}}{h} \bar{\gamma} - K_\varphi \left( e_{26}K - \frac{V\varepsilon_{22}}{2h} \right) = \bar{\gamma} \frac{V\varepsilon_{22}}{2h} \quad (\text{A.134})$$

$$\text{Et, dans ce cas, en } x_2 = +h : \hat{D}_2 = \frac{\varepsilon_{22}}{h} \bar{\gamma} \hat{\varphi}_h \quad (\text{A.135})$$

La constante  $K$  (A.30) peut s'écrire :

$$K = -e_{26}V / \left[ 2h(c_{66} - 2\rho'h'\omega^2 h) \right] = -\frac{1}{e_{26}} \left( \frac{V\varepsilon_{22}}{2h} \right) \left( \frac{K_{26}^2}{1 - K_{26}^2 - M_d \hat{k}^2 h^2} \right)$$

En tenant compte de cette relation, et en divisant l'équation (A.134) par  $V\varepsilon_{22}/(2h)$ , alors :

$$K_\varphi \left( \bar{\gamma} + \frac{K_{26}^2}{(1 - K_{26}^2 - M_d \hat{k}^2 h^2)} + 1 \right) = \bar{\gamma}$$

d'où :

$$K_\varphi = \frac{\bar{\gamma}}{1 + \bar{\gamma} + K_{26}^2 / (1 - K_{26}^2 - M_d \hat{k}^2 h^2)}$$

Sachant que  $K$  s'écrit :  $K = -\frac{Ve_{26}}{2hc_{66}} \frac{1 - K_{26}^2}{(1 - K_{26}^2 - M_d \hat{k}^2 h^2)}$ , et en tenant compte de (A.131) :

$$K_u = -\frac{e_{26}V}{c_{66}2h} \frac{\bar{\gamma}(1 - K_{26}^2)}{(1 + \bar{\gamma})(1 - K_{26}^2 - M_d \hat{k}^2 h^2) + K_{26}^2} \quad (\text{A.136})$$

L'équation de comportement (A.122), celle du déplacement électrique (A.123) (étant donné (A.132)) et les deux équations des conditions aux limites (A.124) (A.135) deviennent :

$$c_{66}\hat{u}_{,22} + e_{26}\hat{\phi}_{,22} + \rho_q \omega^2 \hat{u} = -\rho_q \omega^2 K_u x_2 \quad (\text{A.137})$$

$$\text{div}(\hat{D}_2) = \text{div}(D_2) = 0, \text{ avec : } \hat{D}_2 = e_{26}\hat{u}_{,2} - \varepsilon_{22}\hat{\phi}_{,2} \quad (\text{A.138})$$

$$\text{en } x_2 = \pm h : c_{66}\hat{u}_{,2} + e_{26}\hat{\phi}_{,2} \mp 2\rho' h' \omega^2 \hat{u} = 0 \quad (\text{A.139})$$

$$\text{en } x_2 = +h : \hat{D}_2 = \frac{\varepsilon_{22}}{h} \bar{\gamma} \hat{\phi}_h \quad (\text{A.140})$$

Comme  $\hat{\phi}$  est antisymétrique, et  $\hat{D}_2$  constant, cette dernière relation s'écrit aussi :

$$\text{en } x_2 = \pm h : \hat{D}_2 = \pm \frac{\varepsilon_{22}}{h} \bar{\gamma} \hat{\phi}_h \quad (\text{A.141})$$

Le problème se présente avec une relation entre le potentiel et le déplacement mécanique (A.140), qui remplace la condition aux limites du potentiel habituelle. La démarche habituelle n'est cependant pas modifiée, et la première étape est la résolution du système homogène, obtenu en posant  $V=0$ . Les solutions sont alors recherchées sous la forme :

$$\hat{u} = A \sin(\hat{k}x_2), \quad \hat{\phi} = \frac{e_{26}}{\varepsilon_{22}} \hat{u} + Cx_2 \quad (\text{A.142})$$

Avec (A.138) et en remplaçant, dans (A.140),  $\hat{u}$  et  $\hat{\phi}$  par les définitions de (A.142), nous obtenons :

$$e_{26}\hat{u}_{,2} - e_{26}\hat{u}_{,2} - \varepsilon_{22}C = \frac{\varepsilon_{22}}{h} \bar{\gamma} \left[ \frac{e_{26}}{\varepsilon_{22}} A \sin(\hat{k}h) + Ch \right]$$

Cette relation implique :  $-C\varepsilon_{22}(1 + \bar{\gamma}) = \bar{\gamma} \frac{e_{26}}{h} A \sin(\hat{k}h)$

$$\text{et donc : } C = -\bar{\gamma}_0 \frac{e_{26}}{\varepsilon_{22}h} A \sin(\hat{k}h), \text{ avec : } \bar{\gamma}_0 = \frac{\bar{\gamma}}{1 + \bar{\gamma}} \quad (\text{A.143})$$

$$\text{De (A.127), } \bar{\gamma}_0 \text{ s'écrit aussi : } \bar{\gamma}_0 = \frac{Y_s}{Y_0 + Y_s} \quad (\text{A.144})$$

L'équation (A.137) donne la relation de dispersion :  $\hat{k}^2 \bar{c}_{66} = \rho_q \omega_n^2$  (A.145)

De l'équation (A.139), le vecteur d'onde est relié aux paramètres physiques par la relation :

$$\tan(\hat{k}h) = \hat{k}h \left/ \left( K_{26}^2 \bar{\gamma}_0 + \frac{2\rho' h'}{\rho_q h} \hat{k}^2 h^2 \right) \right. \quad (\text{A.146})$$

$$\text{d'où : } \bar{\omega}_n = \frac{n\pi}{2h} \left( \frac{\bar{c}_{66}}{\rho_q} \right)^{1/2} \left( 1 - \frac{4K_{26}^2}{n^2 \pi^2} \bar{\gamma}_0 - M_d \right) \quad (\text{A.147})$$

### 4.1.1 Quartz avec deux électrodes séparées

Dans le cas où les deux faces du quartz sont immergées, nous désignons les potentiels sur l'électrode supérieure et inférieure respectivement par  $V_s$  et  $V_i$ . Le potentiel d'excitation  $V$  est alors défini par :  $V = V_s - V_i$ . La permittivité complexe de la solution supérieure est désignée  $\bar{\epsilon}_s$ . L'équation du déplacement électrique dans la solution à l'interface avec le quartz (A.119) s'écrit :

$$D_{2s} = \frac{\bar{\epsilon}_s}{l_s} (\varphi_h - V_s) \quad (\text{A.148})$$

Pour l'électrolyte inférieur, la permittivité est notée  $\bar{\epsilon}_i$ , la longueur typique  $l_i$ , et le déplacement électrique sur la face inférieure du quartz  $D_{2i}$ . La géométrie étant inversée, la relation précédente est également inversée. Par ailleurs, par antisymétrie, le potentiel à la surface inférieure du quartz vaut  $(-\varphi_h)$ . La relation précédente s'écrit donc :

$$D_{2i} = \frac{\bar{\epsilon}_i}{l_i} [V_i - (-\varphi_h)] = \frac{\bar{\epsilon}_i}{l_i} (\varphi_h + V_i)$$

Ces deux déplacements électriques sont continus aux interfaces avec le quartz, et le déplacement dans le quartz est constant. Les deux déplacements  $D_{2s}$  et  $D_{2i}$  sont donc égaux.

D'où :

$$\frac{\bar{\epsilon}_i}{l_i} (\varphi_h + V_i) = \frac{\bar{\epsilon}_s}{l_s} (\varphi_h - V_s)$$

En introduisant les notations raccourcies :  $\alpha_i = \bar{\epsilon}_i/l_i$ ,  $\alpha_s = \bar{\epsilon}_s/l_s$ , il se déduit :

$$\begin{aligned} \alpha_i (\varphi_h + V_i) &= \alpha_s (\varphi_h - V_s) \Rightarrow V_i = -\frac{\alpha_s}{\alpha_i} V_s + \varphi_h \left( \frac{\alpha_s - 1}{\alpha_i} \right) \\ \Rightarrow V = V_s - V_i &= \left( 1 + \frac{\alpha_s}{\alpha_i} \right) V_s - \varphi_h \left( \frac{\alpha_s - 1}{\alpha_i} \right) \Rightarrow V_s = \left( \frac{\alpha_s - \alpha_i}{\alpha_i + \alpha_s} \right) \varphi_h + \left( \frac{\alpha_i}{\alpha_i + \alpha_s} \right) V \end{aligned}$$

L'équation (A.148) s'écrit :

$$D_{2s} = \alpha_s (\varphi_h - V_s) = \left( \frac{2\alpha_i \alpha_s}{\alpha_i + \alpha_s} \right) \varphi_h - \left( \frac{\alpha_s \alpha_i}{\alpha_i + \alpha_s} \right) V$$

En appliquant la loi de Gauss à la surface supérieure du quartz, la condition aux limites obtenue est formellement identique à celle pour le quartz avec une seule face au contact de l'électrolyte (A.128), et s'écrit :

en  $x_2 = +h$  :  $D_2 = \frac{\epsilon_{22}}{h} \bar{\gamma} \left( \varphi_h - \frac{V}{2} \right)$ , avec :  $\bar{\gamma} = \frac{2h}{\epsilon_{22}} \left( \frac{\bar{\epsilon}_i \bar{\epsilon}_s}{\bar{\epsilon}_i l_s + \bar{\epsilon}_s l_i} \right)$  (A.149)

Le problème se résout donc avec les mêmes solutions que dans le cas d'une seule électrode immergée, à la différence près du coefficient  $\bar{\gamma}$  défini par (A.149) au lieu de (A.127).

## 4.2 Amplitude des modes forcés

Le calcul de l'amplitude des modes forcés s'effectue par l'évaluation de la relation (A.28). Le terme de volume,  $I_{g0}$ , se calcule à partir du second membre de l'équation (A.137), dont l'expression est :  $-\rho \omega^2 K_u$ .  $I_{g0}$  s'écrit donc :

$$I_{g0} = \int_{-h}^{+h} -\rho_q \omega^2 K_u x_2 \hat{u}_m dx_2 = \frac{2\rho_q \omega^2 K_u}{\hat{k}_n^2} \left[ \hat{k}_n h \cos(\hat{k}_n h) - \sin(\hat{k}_n h) \right]$$

Le terme  $I_n$  de la relation (A.28) est défini par :  $I_n = \mathcal{B}(\mathcal{S}^n, \mathcal{S}^n)$  (A.20). La forme bilinéaire  $\mathcal{B}(\mathcal{S}^a, \mathcal{S}^b)$  est donné par la relation (A.15) et dépend donc des conditions aux limites :

$$\mathcal{B}(\mathcal{S}^a, \mathcal{S}^b) = \int_{-h}^{+h} v_b v_a dx_2 + \frac{\left[ T_{12}^b v_a - T_{12}^a v_b \right]_{-h}^{+h}}{\rho_q (\omega_b^2 - \omega_a^2)} + \frac{\left[ D_b \varphi_a - D_a \varphi_b \right]_{-h}^{+h}}{\rho_q (\omega_b^2 - \omega_a^2)}$$

Pour la partie mécanique, les conditions aux limites sont symétriques et identiques à celles du quartz à l'air libre (A.32) :

$$\text{En } x_2 = \pm h : T_{12} = \pm M_d \rho_q h \omega^2 u$$

$I_n$  s'exprimera donc à partir de la valeur calculée pour le quartz à l'air (A.37), à laquelle s'ajoutera un terme électrique  $\mathcal{L}_e^n$  :

$$I_n = h - \frac{\sin(2\hat{k}_n h)}{2\hat{k}_n} + 2M_d h \sin^2(\hat{k}_n h) + \mathcal{L}_e^n$$

De la relation (A.141), la condition aux limites électriques s'écrit :

$$x_2 = \pm h : \hat{D}_2 = \pm \frac{\epsilon_{22}}{h} \bar{\gamma} \hat{\varphi}_h$$

Cette relation est donc de la forme décrite dans la relation (A.55) :

$$D = \pm f_D(\omega) \varphi, \text{ avec : } f_D(\omega) = \bar{\gamma} \epsilon_{22} / h = 2\bar{\epsilon} / l_s \quad (\text{A.150})$$

La formulation de la partie électrique du terme de surface de la forme bilinéaire, appliquée à la solution propre  $\hat{u}_n$ , est alors donnée par (A.56) :

$$\mathcal{L}_e^n = f'_{+D}(\bar{\omega}_n) \varphi_n^2(h) / (\rho_q \bar{\omega}_n)$$

Des relations (A.118) et (A.150),  $\mathcal{L}_e^n$  s'écrit donc :

$$\mathcal{L}_e^n = j \frac{2\sigma_s}{l_s \bar{\omega}_n^2} \left( \frac{\varphi_n^2(h)}{\rho_q \bar{\omega}_n} \right)$$

$\varphi_n(h)$  s'obtient de (A.142) (A.143) et s'écrit :  $\varphi_n(h) = \frac{e_{26}}{\epsilon_{22}(1+\bar{\gamma})} \sin(\hat{k}_n h)$

D'où : 
$$\mathcal{L}_e^n = j \frac{2\sigma_s}{l_s \rho_q \bar{\omega}_n^3} \left[ \frac{e_{26}}{\epsilon_{22}(1+\bar{\gamma})} \right]^2 \sin^2(\hat{k}_n h)$$

Puis, en multipliant en haut et en bas par  $h^2 \bar{c}_{66}$  :

$$\mathcal{L}_e^n = -h \left( \frac{2h}{j\epsilon_{22}\bar{\omega}_n} \right) \left( \frac{\bar{c}_{66}}{\rho_q \bar{\omega}_n^2 h^2} \right) \left( \frac{e_{26}^2}{\epsilon_{22}\bar{c}_{66}} \right) \left( \frac{\sigma_s}{l_s} \right) \frac{\sin^2(\hat{k}_n h)}{(1+\bar{\gamma})^2}$$

En tenant compte de (A.59)(A.120)(A.121)(A.145) :

$$L_e^n = -h \frac{K_{26}^2}{\hat{k}_n^2 h^2} \left( \frac{1}{(1+\bar{\gamma})^2} \frac{G_s}{Y_0} \right) \sin^2(\hat{k}_n h) = -h \sin^2(\hat{k}_n h) K_G$$

$$\text{avec : } K_G = \frac{C_m}{2C_0} \left[ \frac{1}{(1+\bar{\gamma})^2} \frac{G_s}{Y_0} \right] = \frac{C_m}{2C_0} \frac{G_s Y_0}{(Y_0 + Y_s)^2} \quad (\text{A.151})$$

$$\text{d'où : } I_n = h - \frac{\sin(2\hat{k}_n h)}{2\hat{k}_n} + 2M_d h \sin^2(\hat{k}_n h) - K_G h \sin^2(\hat{k}_n h) \quad (\text{A.152})$$

L'application de la relation (A.28) permet de calculer l'amplitude,  $A_n^e$ , du déplacement pour un quartz avec électrolyte. La formulation est proche de celle obtenue pour le quartz à l'air (A.38),  $K$  étant remplacé par  $K_u$ , et le terme  $K_G$  étant introduit dans l'expression de  $I_n$  (A.152).

$$A_n^e = K_u h \frac{2\omega^2}{(\omega^2 - \bar{\omega}_n^2) \hat{k}_n^2 h^2} \frac{\hat{k}_n h \cos(\hat{k}_n h) - \sin(\hat{k}_n h)}{\left[ 1 - \frac{\sin(2\hat{k}_n h)}{2\hat{k}_n h} + (2M_d - K_G) \sin^2(\hat{k}_n h) \right]}$$

### 4.3 Admittance du quartz au contact d'un électrolyte

Le paramètre  $\bar{\gamma}_0$ , qui dépend de la pulsation, intervient plusieurs fois dans le calcul. Par défaut, il sera défini pour la valeur de la pulsation courante  $\omega$ , et quand il sera évalué à la pulsation de résonance  $\bar{\omega}_n$ , il sera noté  $\bar{\gamma}_{0n}$ .

$$\bar{\gamma}_{0n} = \left[ Y_s / (Y_s + Y_0) \right]_{\omega_n} \quad (\text{A.153})$$

Les expressions complètes du déplacement et du potentiel s'obtiennent directement de (A.129) et (A.142), et s'écrivent :

$$u = \left[ K_u x_2 + \sum_n A_n^e \sin\left(\frac{\pi}{2h} x_2\right) \right] e^{j\omega t}, \quad (\text{A.154})$$

$$\varphi = \left\{ \frac{K_\varphi V x_2}{2h} + \frac{e_{26}}{\epsilon_{22}} \sum_n A_n^e \left[ \sin\left(\frac{\pi}{2h} x_2\right) - \bar{\gamma}_{0n} \sin(\hat{k}_n h) \frac{x_2}{h} \right] \right\} e^{j\omega t} \quad (\text{A.155})$$

Le paramètre  $K_u$ , donné par (A.136), s'écrit par ailleurs :

$$K_u = -\frac{e_{26} V}{c_{66} 2h} \bar{\gamma}_0 \frac{1 - K_{26}^2}{1 - M_d \hat{k}^2 h^2 - \bar{\gamma}_0 K_{26}^2}$$

En reprenant le paramètre :  $K_{0p} = -\frac{e_{26} V}{c_{66} 2h}$  (A.60), et en notant que  $1 - \frac{1}{1+\bar{\gamma}} = \bar{\gamma}_0$ ,  $K_u$  se met

sous la forme :

$$K_u = K_{0p} \bar{\gamma}_0 K_{1e}, \text{ avec : } K_{1e} = \frac{1 - K_{26}^2}{1 - M_d \hat{k}^2 h^2 - \bar{\gamma}_0 K_{26}^2} \quad (\text{A.156})$$

d'où se déduit le paramètre  $K_{10e}$  par :  $K_{10e} = \frac{K_{1e}}{1 - K_{26}^2} = \frac{1}{1 - M_d \hat{k}^2 h^2 - \bar{\gamma}_0 K_{26}^2}$  (A.157)

Sachant que :  $K_u = K_\varphi K$  (A.131), et :  $K = K_{0p} K_1$  (A.60),  $K_\varphi$  s'écrit à partir de (A.156) :

$$K_\varphi = \bar{\gamma}_0 K_{1e} / K_1 \quad (\text{A.158})$$

La définition du déplacement électrique est :  $D_2 = e_{26} u_{,2} - \varepsilon_{22} \varphi_{,2}$ .

De (A.154)(A.155), le déplacement électrique s'exprime alors par :

$$D_2 = \left[ \frac{-V \varepsilon_{22}}{2h} K_\varphi + e_{26} K_u + e_{26} \sum_n \bar{\gamma}_{0n} \sin(\hat{k}_n h) K_u \frac{A_n^e}{K_u h} \right] e^{j\omega t}$$

En tenant compte de (A.59)(A.60)(A.156) et (A.158), le déplacement électrique et l'admittance s'écrivent :

$$\begin{aligned} D_2 &= \frac{-V \varepsilon_{22}}{2h} \left[ K_\varphi + \hat{K}_{26}^2 K_{1e} \bar{\gamma}_0 + \hat{K}_{26}^2 K_{1e} \bar{\gamma}_0 \sum_n \bar{\gamma}_{0n} \sin(\hat{k}_n h) \frac{A_n^e}{K_u h} \right] e^{j\omega t} \\ Y &= j\omega \frac{S_q \varepsilon_{22}}{2h} \bar{\gamma}_0 K_{1e} \left[ \frac{1}{K_1} + \hat{K}_{26}^2 + \hat{K}_{26}^2 \sum_n \bar{\gamma}_{0n} \sin(\hat{k}_n h) \frac{A_n^e}{K_u h} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.159})$$

Des définitions de  $K_1$  (A.59) et  $K_{1c}$  (A.156), il se déduit la relation :

$$K_{1e} \left( \frac{1}{K_1} + \hat{K}_{26}^2 \right) = \frac{1 - M_d \hat{k}^2 h^2}{1 - M_d \hat{k}^2 h^2 - \bar{\gamma}_0 K_{26}^2} = 1 + \bar{\gamma}_0 \hat{K}_{26}^2 K_{1e}$$

L'admittance  $Y$  s'écrit finalement :

$$Y = j\omega \frac{S_q \varepsilon_{22}}{2h} \bar{\gamma}_0 \left[ 1 + K_{1e} \hat{K}_{26}^2 \bar{\gamma}_0 + K_{1e} \hat{K}_{26}^2 \sum_n \bar{\gamma}_{0n} \sin(\hat{k}_n h) \frac{A_n^e}{K_u h} \right] \quad (\text{A.160})$$

Cette expression est formellement proche de celle pour le quartz infini dans l'air (A.58). Le coefficient en facteur de la somme infinie devient  $(K_{1e} \hat{K}_{26}^2 \bar{\gamma}_{0n})$  au lieu de  $(K_1 \hat{K}_{26}^2)$  dans la relation (A.58). En suivant le développement de l'Annexe 2.2.1, le terme désigné par  $\mathcal{N}m$  dans la relation (A.72) devient alors  $\mathcal{N}m_e$ , défini par :

$$\mathcal{N}m_e = 2K_{26}^2 \bar{\gamma}_{0n} \left\{ 1 - K_{10e} \left[ K_{26}^2 (\bar{\gamma}_{0n} - \bar{\gamma}_0) + M_d \hat{k}^2 h^2 (\bar{\omega}_n^2 / \omega^2 - 1) \right] \right\}$$

La partie statique de l'admittance, désignée par  $T_{se}$ , est donnée par une formulation apparentée à celle du quartz au contact d'un liquide (A.85), la somme infinie contenant des termes dépendant de la fréquence courante et des fréquences de résonance.  $T_{se}$  s'écrit :

$$\begin{aligned} T_{se} &= j\omega C_{qs} \bar{\gamma}_0 \left[ 1 + K_{26}^2 K_{10e} - \sum_n \frac{2K_{26}^2 \bar{\gamma}_{0n}}{K_{4ne} \hat{k}_n^2 h^2} \left( 1 + K_{10e} \hat{k}^2 h^2 \left( \frac{K_{26}^2 (\bar{\gamma}_{0n} - \bar{\gamma}_0)}{\hat{k}_n^2 - \hat{k}^2} + M_d \right) \right) \right] \\ \text{avec : } K_{4ne} &= \left[ 1 + 1/\tan^2(\hat{k}_n h) - \bar{\gamma}_{0n} K_{26}^2 / (\hat{k}_n^2 h^2) + M_d - K_G \right] \end{aligned}$$

Nous prendrons comme approximation :  $T_{se} \approx j\omega C_{qs} \bar{\gamma}_0$ .

En continuant la démarche de l'Annexe 2.2.1, nous obtenons les parties motionnelles de l'admittance. La formulation est très voisine de celle pour le quartz à l'air,  $K_{26}^2$  étant remplacé par  $(\bar{\gamma}_{0n} K_{26}^2)$ . Cependant, il apparaît le terme  $K_G$  (A.151) au dénominateur de l'expression, qui dépend uniquement de la présence de l'électrolyte.

L'admittance du quartz avec électrolyte, au voisinage de la  $n^{\text{ième}}$  résonance, s'écrit donc, à partir de la relation (A.81), sous la forme :

$$Y = \bar{\gamma}_0 \frac{j\omega S_q \epsilon_{22}}{2h} \left[ 1 + \frac{8K_{26}^2 \bar{\gamma}_{0n}}{\pi^2 K_{12n}^e (1 - \omega^2 / \bar{\omega}_n^2)} \right] \quad (\text{A.161})$$

avec :

$$K_{12n}^e = \left( 1 - 12\bar{\gamma}_{0n} K_{26}^2 / (n^2 \pi^2) - M_d - K_G \right), \quad K_G = \frac{C_m}{2C_0} \frac{G_s Y_0}{(Y_0 + Y_s)^2} \quad (\text{A.162})$$

#### 4.4 Equivalence avec la formule de l'admittance calculée par un circuit électrique

L'objectif de cette partie est d'obtenir une formulation de l'admittance, et non de l'impédance, à partir de l'approche proposée par Dazhong. Pour cela, l'équation initiale reste celle donnant l'impédance de l'ensemble quartz plus électrolyte, comme somme de l'impédance de l'électrolyte ajoutée à celle du quartz :

$$Y = \frac{1}{Y_s} + \frac{1}{Y_q} = \frac{Y_s Y_q}{Y_s + Y_q} \quad (\text{A.163})$$

L'admittance du quartz  $Y_q$  est la somme d'une partie statique  $Y_0$ , et d'une partie motionnelle  $Y_m$ . Nous avons donc :  $Y_q = Y_0 + Y_m$ . De (A.163), nous déduisons :

$$Y = \frac{Y_s (Y_0 + Y_m)}{Y_s + Y_0 + Y_m} \quad (\text{A.164})$$

Soit  $\bar{\omega}_{sn}$  la pulsation de résonance du quartz à l'air.  $Y_m$  s'écrit :

$$Y_m = \frac{B_m}{(\bar{\omega}_{sn}^2 - \omega^2)}, \quad \text{avec : } B_m = j\omega / L_m \quad (\text{A.165})$$

et, nous avons :

$$Y_0 = jC_0 \omega, \quad Y_s = jC_s \omega + G_s \quad (\text{A.166})$$

De (A.164), nous obtenons :

$$Y = Y_s \left( 1 - \frac{Y_s}{Y_s + Y_0 + Y_m} \right) = Y_s \left( 1 - \frac{Y_s (\bar{\omega}_{sn}^2 - \omega^2)}{(Y_s + Y_0) (\bar{\omega}_{sn}^2 - \omega^2) + B_m} \right) \quad (\text{A.167})$$

Nous désignons par  $P$  le terme en fraction dans la parenthèse :  $Y = Y_s (1 - P)$  (A.168)

$P$  s'écrit alors:

$$P = \left( \frac{Y_s}{Y_s + Y_0} \right) \frac{(\bar{\omega}_{sn}^2 - \omega^2)}{(\bar{\omega}_{sn}^2 - \omega^2) + B_m / (Y_s + Y_0)} = \left( \frac{Y_s}{Y_s + Y_0} \right) \left[ 1 - \frac{B_m / (Y_s + Y_0)}{(\bar{\omega}_{sn}^2 - \omega^2) + B_m / (Y_s + Y_0)} \right] \quad (\text{A.169})$$

Nous définissons une nouvelle pulsation  $\bar{\omega}_{en}$ , comme solution de l'équation :

$$\bar{\omega}_{en}^2 - B_m^{en} / (Y_s^{en} + Y_0^{en}) = \bar{\omega}_{sn}^2 \quad (\text{A.170})$$

où  $B_m^{en}$ ,  $Y_s^{en}$  et  $Y_0^{en}$  sont respectivement les valeurs de  $B_m$  (A.165),  $Y_s$  et  $Y_0$  (A.166) pour  $\omega = \bar{\omega}_{en}$ .

Nous définissons alors  $F(\omega^2)$  par :

$$F(\omega^2) = (\bar{\omega}_{sn}^2 - \omega^2) + B_m / (Y_s + Y_0) \quad (\text{A.171})$$

L'objectif est alors de séparer, dans  $F(\omega^2)$ , les termes constants en  $\bar{\omega}_{en}$  des termes variables en  $\omega$ . Pour cela, nous posons :  $\Delta\omega^2 = (\omega^2 - \bar{\omega}_{en}^2)$  et nous effectuons un développement de  $B_m / (Y_s + Y_0)$  au premier ordre en  $\Delta\omega^2$ . Pour une fonction  $f(\omega^2)$  quelconque, nous avons :

$$f(\omega^2) \approx f(\bar{\omega}_{en}^2) + \left( \frac{\partial f}{\partial (\omega^2)} \right)_{\bar{\omega}_{en}} \Delta\omega^2, \text{ et } \frac{\partial f}{\partial (\omega^2)} = \frac{1}{2\omega} \left( \frac{\partial f}{\partial \omega} \right) \quad (\text{A.172})$$

Sachant que :

$$\frac{B_m}{Y_s + Y_0} = \frac{(1/L_m)}{C_s + C_0 - jG_s/\omega} = \frac{1}{L_m g(\omega)}, \text{ avec : } g(\omega) = \frac{(Y_s + Y_0)}{j\omega} \quad (\text{A.173})$$

il apparaît, par dérivation relative de (A.173), et en tenant compte de (A.172) :

$$\frac{B_m}{Y_s + Y_0} = \frac{B_m^{en}}{Y_s^{en} + Y_0^{en}} \left[ 1 - \frac{1}{2\bar{\omega}_{en}} \left( \frac{\partial g / \partial \omega}{g} \right)_{\bar{\omega}_{en}} \Delta\omega^2 \right] \quad (\text{A.174})$$

$$\left( \frac{\partial g}{\partial \omega} \right)_{\bar{\omega}_{en}} = -jG_s \left( \frac{\partial (1/\omega)}{\partial \omega} \right)_{\bar{\omega}_{en}} = \frac{jG_s}{\bar{\omega}_{en}^2} \quad (\text{A.175})$$

De (A.165) (A.173) (A.174) (A.175), nous déduisons :

$$\frac{B_m}{Y_s + Y_0} = \frac{B_m^{en}}{Y_s^{en} + Y_0^{en}} + K_{BY} \Delta\omega^2 \quad (\text{A.176})$$

$$\text{avec : } K_{BY} = - \frac{j\bar{\omega}_{en}}{L_m (Y_s^{en} + Y_0^{en})} \left( \frac{j\bar{\omega}_{en}}{Y_s^{en} + Y_0^{en}} \right) \frac{1}{2\bar{\omega}_{en}} \left( \frac{jG_s}{\bar{\omega}_{en}^2} \right) = \frac{C_m^{en}}{2C_0} \frac{Y_0^{en} G_s}{(Y_s^{en} + Y_0^{en})^2}$$

$$\text{et : } C_m^{en} L_m \bar{\omega}_{en}^2 = 1 \quad (\text{A.177})$$

De la définition de  $K_G$  (A.151) appliquée à la pulsation  $\bar{\omega}_{en}$  (A.162), il apparaît :

$$K_{BY} = K_G \quad (\text{A.178})$$

En reprenant la notation  $K_G$ , et de (A.170) (A.171) (A.176) nous obtenons :

$$F(\omega^2) = (\bar{\omega}_{en}^2 - \omega^2) + K_G \Delta\omega^2 = -\Delta\omega^2 (1 - K_G) \quad (\text{A.179})$$

De (A.169) et (A.179), nous écrivons  $P$  sous la forme :

$$P = \left( \frac{Y_s}{Y_s + Y_0} \right) \left[ 1 - \left( \frac{1}{Y_s + Y_0} \right) \frac{1}{(1 - K_G)} \frac{B_m}{(\bar{\omega}_{en}^2 - \omega^2)} \right]$$

En reportant cette formulation de  $P$  dans l'équation (A.168), nous obtenons :

$$Y = Y_s - \frac{Y_s Y_0}{Y_s + Y_0} + \left( \frac{Y_s}{Y_s + Y_0} \right) \left( \frac{Y_s}{Y_s + Y_0} \right) \frac{1}{(1 - K_G)} \frac{B_m}{(\bar{\omega}_{en}^2 - \omega^2)} \quad (\text{A.180})$$

Il apparaît donc le coefficient  $\bar{\gamma}_0$ , défini en (A.144). De (A.180),  $Y$  s'écrit :

$$Y = \bar{\gamma}_0 \left[ Y_0 + \frac{\bar{\gamma}_0}{(1 - K_G)} \frac{B_m}{(\bar{\omega}_{en}^2 - \omega^2)} \right], \text{ avec : } B_m = j\omega/L_m \quad (\text{A.181})$$

Le coefficient  $\bar{\gamma}_0$  de la partie motionnelle dépend de  $\omega$  et, alors que dans le modèle des modes propres de vibration, il dépend de  $\omega_{en}$ . Nous allons donc le développer au premier ordre, en fonction de  $\bar{\gamma}_{0n}$  valeur de  $\bar{\gamma}_0$  en  $\omega_{en}$ . D'où :

$$\frac{Y_s}{Y_s + Y_0} = \bar{\gamma}_{0n} (1 - \alpha_\gamma \Delta \omega^2), \quad \text{avec : } \alpha_\gamma = \bar{\gamma}_{0n} \frac{G_s Y_0}{2\bar{\omega}_{en}^2 (Y_s^{en})^2}$$

$Y_0$ , dans la partie statique de l'équation (A.181), doit être remplacé par :  $Y_0' = Y_0 + \frac{\alpha_\gamma \bar{\gamma}_{0n} B_m}{(1 - K_G)}$ .

En fait, la partie statique de l'admittance doit tenir compte des contributions additionnelles de tous les harmoniques. Nous noterons donc la partie statique par  $Y_0'$ , dont la valeur est proche de  $Y_0$ , mais dont la formulation analytique n'est pas rigoureusement déterminée.

D'où :

$$Y = \bar{\gamma}_0 \left[ Y_0' + \frac{\bar{\gamma}_{0n}}{(1 - K_G)} \frac{B_m}{(\bar{\omega}_{en}^2 - \omega^2)} \right]$$

Cette formulation est identique à celle obtenue par les modes propres de vibration (A.161), si la pulsation  $\bar{\omega}_{en}$  définie par la relation (A.170) est identique à celle obtenue par les modes propres de vibration (A.147). En prenant le carré de la pulsation, la relation (A.147) s'écrit :

$$\bar{\omega}_{en}^2 = \left( \frac{n\pi}{2h} \right)^2 \frac{\bar{c}_{66}}{\rho_q} \left( 1 - \frac{8K_{26}^2}{n^2 \pi^2} \bar{\gamma}_0 - 2M_d \right) \quad (\text{A.182})$$

La pulsation pour le quartz à l'air, notée  $\bar{\omega}_{sn}$ , s'obtient en posant  $\bar{\gamma}_0 = 1$  dans (A.182). D'où :

$$\bar{\omega}_{en}^2 - \bar{\omega}_{sn}^2 = \frac{\bar{c}_{66}}{\rho_q} \left( \frac{2K_{26}^2}{h^2} \frac{1}{(1 + \bar{\gamma}) \bar{\omega}_{en}} \right) \quad (\text{A.183})$$

Sachant que :  $L_m = \frac{h^2}{2C_0 K_{26}^2} \left( \frac{\rho_q}{\bar{c}_{66}} \right)$ ,  $\bar{\gamma} = Y_s/Y_0$  (A.127),  $Y_0 = jC_0 \omega$  (A.166) et

$B_m = j\omega/L_m$  (A.181), et avec les notations de (A.170), nous obtenons de (A.183) :

$$\bar{\omega}_{en}^2 - \bar{\omega}_{sn}^2 = B_m^{en} / (Y_s^{en} + Y_0^{en}).$$

Les deux fréquences de vibration, définie par (A.170) et obtenue dans (A.147), sont donc bien identiques, ce qui montre l'équivalence entre l'approche par les circuits équivalents et celle par les modes propres de vibration.

#### 4.5 Quartz monté avec deux électrodes métalliques, au contact d'un électrolyte

La zone centrale du quartz est excitée par des électrodes au contact sur ses deux faces, et l'électrolyte n'agit que sur la zone périphérique non métallisée de la face supérieure du quartz. Le calcul de l'amplitude se fait en reprenant les équations du modèle du piégeage d'énergie, exceptée l'équation (A.45) qui contient maintenant un second membre :

$$\sum_n \sum_v (\omega^2 - \omega_{nv}^2) u_{nv}^i = -\omega^2 K_\phi K^i x_2$$

$$\sum_n \sum_v (\omega^2 - \omega_{nv}^2) u_{nv}^e = -\omega^2 K^e x_2$$

$$\text{en } x_2 = \pm h : \sum_n \sum_v (\omega^2 - \omega_{nv}^2) u_{nv}^e = 0$$

$$\sum_n \sum_v (\omega^2 - \omega_{nv}^2) u_{nv}^i = 0$$

$K^e$  et  $K^i$  sont les valeurs particulières du coefficient  $K$  pour chacune des zones.

Par les combinaisons d'équations habituelles, on obtient la relation sur l'amplitude :

$$(\omega^2 - \omega_{nv}^2) U_{nv}^e h l_{nv} = -2\omega^2 h^2 (l_p^e + l_p^i)$$

$$\text{avec : } l_p^e = \frac{K^e}{h^2} \int_{-h}^{+h} \int_0^l \cos(\xi_{nv}^e x_3) x_2 \sin(\hat{k}_{nv}^e x_2) dx_3 dx_2$$

$$\text{et : } l_p^i = \frac{K^i K_\phi}{h^2} \cos \xi_{nv}^e l \int_{-h}^{+h} \int_l^\infty e^{-\xi_{nv}^i (x_3-l)} x_2 \sin(\hat{k}_{nv}^i x_2) dx_3 dx_2$$

On calcule  $l_p^e$  et  $l_p^i$ , en les décomposant en produit d'intégrales indépendantes en  $x_2$  et  $x_3$ .

L'intégrale en  $x_2$  est celle du calcul classique (A.34). On obtient :

$$l_p^e = -\frac{e_{26} V (1 - K_{26}^2) \sin(\hat{k}_{nv}^e h) \sin(\xi_{nv}^e l)}{hc_{66} \hat{k}_{nv}^e{}^2 h^2 \xi_{nv}^e}, \quad l_p^i = -\frac{e_{26} V (1 - K_{26}^2) K_\phi \sin(\hat{k}_{nv}^i h) \cos(\xi_{nv}^e l)}{hc_{66} \hat{k}_{nv}^i{}^2 h^2 \xi_{nv}^e}$$

$$\text{En définissant : } l_q = \frac{\sin(\hat{k}_{nv}^e h) \sin(\xi_{nv}^e l)}{\hat{k}_{nv}^e{}^2 h^2 \xi_{nv}^e} + \frac{K_\phi \sin(\hat{k}_{nv}^i h) \cos(\xi_{nv}^e l)}{\hat{k}_{nv}^i{}^2 h^2 \xi_{nv}^e},$$

l'amplitude du déplacement de la zone métallisée s'écrit :

$$U_{nv}^e = -\frac{e_{26} V (1 - K_{26}^2)}{hc_{66}} \frac{2h l_q}{(\omega_{nv}^2 / \omega^2 - 1) l_{nv}}$$

pour la zone non métallisée, l'amplitude est donnée par (A.41) :  $U_{nv}^i = U_{nv}^e \cos(\xi_{nv}^e l)$

Nous allons calculer le déplacement électrique, avec une approximation à l'ordre un. Pour la zone non métallisée sous influence de l'électrolyte, le déplacement électrique  $D_2^i$  se déduit de l'équation (A.159) en remplaçant  $A_1^e$  par la valeur de l'amplitude.

$$D_2^i = \left[ \frac{-VK_\varphi \varepsilon_{22}}{2h} (1 + \hat{K}_{26}^2) + \frac{e_{26} U_{nv}^e \cos(\xi_{nv}^e l) \bar{\gamma}_0 e^{-\xi_{nv}^i (x_3 - l)}}{h} \right] e^{j\omega t}$$

Pour la zone métallisée, l'expression du déplacement électrique  $D_2^e$  se déduit de (A.49):

$$D_2^e = \left[ \frac{-V \varepsilon_{22}}{2h} (1 + \hat{K}_{26}^2) + \frac{e_{26} U_{nv}^e \cos(\xi_{nv}^e x_3)}{h} \right] e^{j\omega t}$$

L'admittance totale  $Y$  se décompose en deux :  $Y_e$  pour la zone métallisée, et  $Y_i$  pour celle non métallisée. La charge électrique par unité de surface se calcule par (A.48):

$$q_s(h) = -2l_a \int_{l_1}^{l_2} D_2(h) dx_3$$

Pour la zone non métallisée :  $l_1 = l$ ,  $l_2 = \infty$ . Or, pour éviter un terme infini dans l'intégration de la partie statique de  $D_2$ , il faut prendre des bornes d'intégration finies. Nous utiliserons donc les bornes  $l_1 = l$ ,  $l_2 = l + l_i$ ,  $l_i$  étant la largeur réelle de la zone du quartz non métallisée.

$$q_s^i(h) = 2l_a \frac{V \varepsilon_{22}}{2h} \left[ \int_l^{l+l_i} K_\varphi (1 + \hat{K}_{26}^2) dx_3 + \frac{4 \hat{K}_{26}^2 l_q \bar{\gamma}_0 \cos(\xi_{nv}^e l)}{(\omega_{nv}^2 / \omega^2 - 1) l_{nv}} \int_l^\infty e^{-\xi_{nv}^i (x_3 - l)} dx_3 \right] e^{j\omega t}$$

d'où :

$$Y_i = \frac{j\omega 2l_a \varepsilon_{22}}{2h} \left[ l_i K_\varphi (1 + \hat{K}_{26}^2) + \frac{4 \hat{K}_{26}^2 l_q \bar{\gamma}_0 \cos(\xi_{nv}^e l)}{(\omega_{nv}^2 / \omega^2 - 1) \xi_{nv}^i l_{nv}} \right]$$

Le calcul de l'admittance de la zone métallisée se fait classiquement et donne :

$$Y_e = \frac{j\omega 2l_a \varepsilon_{22}}{2h} \left[ l (1 + \hat{K}_{26}^2) + \frac{4 \hat{K}_{26}^2 l_q \sin(\xi_{nv}^e l)}{(\omega_{nv}^2 / \omega^2 - 1) \xi_{nv}^e l_{nv}} \right]$$

L'admittance totale est donc :

$$Y = Y_i + Y_e$$

## 5. Partie imaginaire de l'admittance de deux circuits R//C connectés en série

Nous désignons par circuit R//C, le circuit composé de la mise en parallèle d'une résistance  $R$  et d'une capacité  $C$ . L'objectif de cette partie est d'étudier la partie imaginaire de l'admittance du circuit composé de la connexion en série des deux circuits  $R_s // C_s$  et  $R_c // C_c$  (Figure A-1).

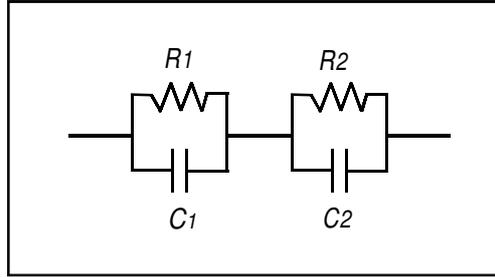
Les conductances étant plus adaptées pour l'étude de ce problème, nous définissons :

$$G_s = \frac{1}{R_s}, \quad G_c = \frac{1}{R_c}$$

L'impédance d'un circuit  $R_s // C_s$  est donnée par :  $Z_s = \frac{1}{G_s + jC_s \omega}$

L'impédance des deux circuits connectés en série est alors :

$$Z_s + Z_c = \frac{1}{G_s + jC_s \omega} + \frac{1}{G_c + jC_c \omega}$$



*Figure A-1 : Schéma électrique de deux circuits R//C connectés en série.*

l'admittance totale  $Y$  s'écrit:

$$Y = \frac{1}{Z_s + Z_c} = \frac{(G_s + jC_s \omega)(G_c + jC_c \omega)}{G_s + G_c + j(C_s + C_c) \omega}$$

La partie imaginaire de l'admittance est égale à :

$$\text{Im}(Y) = \frac{G_s^2 C_c \omega + G_c^2 C_s \omega + (C_s + C_c) C_s C_c \omega^3}{(G_s + G_c)^2 + (C_s + C_c)^2 \omega^2} \quad (\text{A.184})$$

Nous définissons la capacité globale parallèle,  $C_p$ , par la relation :  $C_p = \frac{\text{Im}(Y)}{\omega}$

$\text{Im}(Y)$  est une fonction de  $G_s$  que nous notons  $Y_i(G_s)$  :  $\text{Im}(Y) = Y_i(G_s)$

Plutôt que d'étudier directement  $Y_i(G_s)$ , nous définissons la variable intermédiaire :

$$x = G_s + G_c .$$

dont  $\text{Im}(Y)$  dépend selon la fonction  $f(x)$  :

$$f(x) = Y_i(x - G_c) \quad (\text{A.185})$$

En définissant les constantes suivantes :

$$\left. \begin{aligned} I &= C_c \omega \\ a &= 2G_c \\ b^2 &= G_c^2 \left( 1 + \frac{C_s}{C_c} \right) + (C_s + C_c) C_s \omega^2 \\ c^2 &= (C_s + C_c)^2 \omega^2 \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.186})$$

$f(x)$  s'écrit sous la forme :

$$f(x) = I \frac{x^2 - ax + b^2}{x^2 + c^2} \quad (\text{A.187})$$

Nous commençons par l'étude aux bornes de  $f(x)$ . Pour  $G_s$  tendant vers l'infini,  $x$  tend vers l'infini et  $f(x)$  tend vers  $I = C_c \omega$ . Le montage est équivalent au seul circuit  $R_c // C_c$ .

$$\text{D'où : } G_s \rightarrow \infty \Rightarrow Y_i(G_s) \rightarrow I = C_c \omega \quad (\text{A.188})$$

Pour  $G_s = 0$ ,  $x = G_c$  et l'admittance a pour valeur :

$$f(G_c) = I \frac{G_c^2 C_s + (C_s + C_c) C_c C_s \omega^2}{G_c^2 C_c + (C_s + C_c)^2 C_c \omega^2}$$

Nous recherchons sous quelle condition  $f(x)$  est globalement décroissante, c'est-à-dire plus petite à l'infini qu'en  $G_c$ , ce qui correspond à  $G_s = 0$ .

$$\begin{aligned} f(G_c) > I &\Leftrightarrow G_c^2 C_s + (C_s + C_c) C_c C_s \omega^2 > G_c^2 C_c + (C_s + C_c)^2 C_c \omega^2 \\ &\Leftrightarrow G_c^2 \frac{(C_s - C_c)}{(C_s + C_c)} > C_c^2 \omega^2 \end{aligned}$$

Cette condition fait apparaître une valeur limite,  $G_{cl}$ , pour la conductance  $G_c$ . Cette valeur  $G_{cl}$  n'est tout d'abord définie que pour  $C_s > C_c$ , et, dans ce cas, elle est égale à :

$$G_{cl} = \sqrt{\frac{C_s + C_c}{C_s - C_c}} C_c \omega$$

Ce qui permet de donner la condition de décroissance pour  $f(x)$  :

$$f(G_c) > I \quad \Leftrightarrow C_s > C_c \text{ et } G_c > \sqrt{\frac{C_s + C_c}{C_s - C_c}} C_c \omega = G_{cl}$$

De par la relation (A.185), cette condition est équivalente à :

$$Y_i(0) > Y_i(\infty) \quad \Leftrightarrow C_s > C_c \text{ et } G_c > \sqrt{\frac{C_s + C_c}{C_s - C_c}} C_c \omega = G_{cl} \quad (\text{A.189})$$

Nous recherchons ensuite les extrema de  $f(x)$ . Ils sont déterminés par les zéros de la dérivée  $f'(x)$ . Celle-ci s'écrit :

$$f'(x) = I \frac{2x(c^2 - b^2) + a(x^2 - c^2)}{(x^2 + c^2)^2}$$

$$\text{On pose : } d = (b^2 - c^2)/a \quad (\text{A.190})$$

Le coefficient  $a$  étant positif, la dérivée  $f'(x)$  évolue comme la fonction  $h(x)$  ainsi définie :

$$h(x) = x^2 - c^2 - 2xd$$

Les deux racines de  $h(x)$  sont de signes opposés et la racine positive vaut :

$$x_1 = d + \sqrt{d^2 + c^2}$$

A partir de (A.186) et (A.190),  $d$  s'obtient sous la forme :  $d = \frac{(C_s + C_c)}{2G_c C_c} (G_c^2 - C_c^2 \omega^2)$

$$\text{d'où : } x_1 = G_c \left( 1 + \frac{C_s}{C_c} \right) \quad (\text{A.191})$$

Il existe donc une valeur caractéristique,  $x_1$ , positive, pour laquelle  $f(x)$  atteint un extremum. La valeur correspondante de  $G_s$ , notée  $G_{sm}$ , se déduit de (A.191) :

$$G_{sm} = G_c \frac{C_s}{C_c} \quad (\text{A.192})$$

Pour  $0 < x < x_1$ ,  $h(x)$  est toujours négative. La pente de  $f(x)$  étant négative avant l'extremum, ce dernier est toujours un minimum. La valeur minimale de  $f$ , obtenue pour  $x = x_1$ , se calcule à partir de (A.187) :

$$f(x_1) = \frac{C_c C_s}{C_s + C_c} \omega$$

Cette valeur est celle du minimum de  $Y_i$ , obtenue pour  $G_s = G_{sm}$ .

$$Y_i(G_{sm}) = \frac{C_c C_s}{C_s + C_c} \omega \quad (\text{A.193})$$

On retrouve l'admittance d'un montage ne comprenant que les deux capacités,  $C_s$  et  $C_c$ , reliées en série.

### 5.1 Simulation numérique

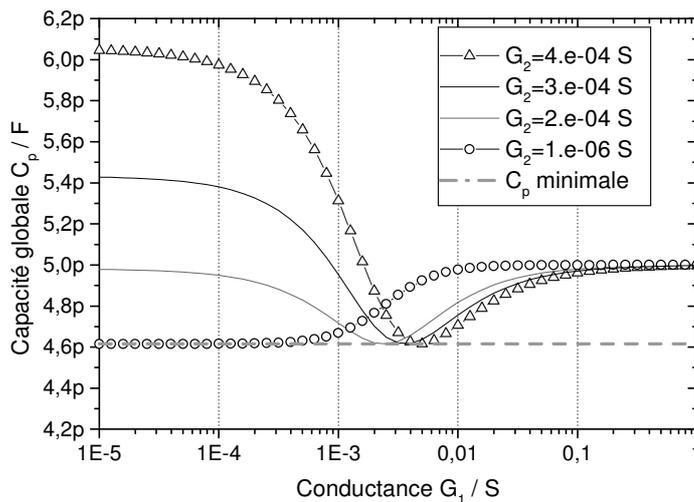
Nous avons fixé la fréquence et les deux capacités aux valeurs suivantes :

$$f = 6\text{MHz}, \omega = 3.77e07, C_s = 60\text{pF}, C_c = 5\text{pF}$$

Ce choix permet de trouver une valeur limite,  $G_{cl}$ , dans la relation (A.189) :

$$G_{cl} = 2.049e-04\text{ S}$$

Nous avons tracé la capacité globale parallèle  $C_p$  en fonction de  $G_s$ , pour quatre valeurs différentes de  $G_c$  (Figure A-2). Nous avons ajouté une ligne donnant la valeur de la capacité minimale calculée par (A.193)



*Figure A-2 : Capacité parallèle apparente de l'ensemble composé de deux circuits R//C connectés en série.*

La simulation numérique montre que les courbes ont bien le même minimum (A.193), et que la capacité  $C_p$  tend vers  $C_c$  quand  $G_s$  tend vers l'infini (A.188). La valeur de  $G_s$  correspondant au minimum augmente avec  $G_c$ , comme calculée dans (A.192). Pour  $G_c > G_{cl}$ , la capacité globale est plus faible à l'infini qu'en zéro, et la situation est inversée pour  $G_c < G_{cl}$ . On peut noter que pour  $G_c \ll G_{cl}$ , le minimum est toujours présent, mais n'est plus détectable dans l'allure générale de la courbe.

### 6. Rotation du circuit équivalent

Il est possible de démontrer que la rotation de l'admittance motionnelle du circuit équivalent d'un quartz a le même effet que l'ajout de deux résistances à ce circuit, l'une en série et l'autre en parallèle.

L'impédance motionnelle s'écrit :  $Z_m = R_m + j\Delta_m$  avec  $\Delta_m = L_m \left(1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2}\right) \approx 2L_m\Delta\omega$

En notant  $C_p$  la somme des capacités parallèles à la branche motionnelle, l'admittance du circuit complet, avec rotation de l'admittance motionnelle, a pour expression :

$$Y_d = \frac{1 + jZ_m e^{-j\alpha} C_p \omega}{Z_m e^{-j\alpha}} \quad (\text{A.194})$$

Les éléments du circuit avec la résistance  $R_s$  en série sont identifiés par l'indice 1 additionnel. L'impédance de ce second circuit est alors définie par :

$$Z_s = R_s + \frac{Z_{m1}}{1 + jZ_{m1}C_{p1}\omega} = \frac{R_s(1 + jZ_{m1}C_{p1}\omega) + Z_{m1}}{1 + jZ_{m1}C_{p1}\omega}$$

ce qui donne l'expression de l'admittance :

$$Y_s = \frac{1 + jZ_{m1}C_{p1}\omega}{Z_{m1}(1 + jR_sC_{p1}\omega) + R_s}$$

En choisissant  $R_s C_{p1} \omega = -\tan \alpha/2$ , il apparaît une équivalence, terme à terme, entre le circuit avec  $R_s$  en série et celui dont l'admittance est soumis à une rotation d'angle  $\alpha$ . En effet, en partant de l'expression de  $Y_s$ , nous pouvons écrire :

$$Y_s = \frac{1 - jR_s C_{p1} \omega + j(Z_{m1} + R_s) C_{p1} \omega}{Z_{m1}(1 + jR_s C_{p1} \omega) + R_s} = \frac{e^{j\alpha/2} + j(Z_{m1} + R_s) C_{p1} \omega \cos(\alpha/2)}{(Z_{m1} + R_s) e^{-j\alpha/2} + jR_s \sin(\alpha/2)}$$

$$Y_s = \frac{1 + j(Z_{m1} + R_s) C_{p1} \omega e^{-j\alpha/2} \cos(\alpha/2)}{(Z_{m1} + R_s) e^{-j\alpha} + jR_s \sin(\alpha/2) e^{-j\alpha/2}} = \frac{A}{Z_{de}} \quad (\text{A.195})$$

Le dénominateur s'écrit :  $Z_{de} = \left[ R_{m1} + R_s (1 - \sin^2 \alpha/2) + j \left( \Delta_{m1} + \frac{R_s}{2} \sin \alpha \right) \right] e^{-j\alpha}$

En posant :  $Z_{de} = Z_{20} e^{-j\alpha}$ , avec  $Z_{20} = R_{m1} + R_s \cos^2(\alpha/2) + j \left( \Delta_{m1} + \frac{R_s}{2} \sin \alpha \right)$

Le numérateur de (A.195) devient :

$$A = 1 + j \left( Z_{20} - jR_s \sin \alpha/2 e^{j\alpha/2} \right) C_{p1} \omega e^{-j\alpha/2} \cos(\alpha/2)$$

$$A = 1 + jC_{p1} \omega Z_{20} e^{-j\alpha/2} \cos(\alpha/2) + R_s C_{p1} \omega e^{j\alpha/2} e^{-j\alpha/2} \sin \alpha/2 \cos(\alpha/2)$$

$$A = 1 + jC_{p1} \omega Z_{20} e^{-j\alpha/2} \cos(\alpha/2) - \sin^2(\alpha/2)$$

en posant :  $K = \cos^2(\alpha/2)$ , le numérateur s'écrit :

$$A = K + jC_{p1} \omega Z_{20} e^{-j\alpha/2} \cos(\alpha/2) = K + jC_{p1} \omega Z_{20} e^{-j\alpha} e^{j\alpha/2} \cos(\alpha/2)$$

$$A = K + jC_{p1} \omega Z_{20} e^{-j\alpha} \left[ \cos^2(\alpha/2) + j \frac{\sin \alpha}{2} \right]$$

L'admittance complète  $Y_s$  s'écrit donc :

$$Y_s = \frac{K + jC_{p1} \omega Z_{20} e^{-j\alpha} \cos^2(\alpha/2)}{Z_{20} e^{-j\alpha}} - \frac{C_{p1} \omega \sin \alpha}{2}$$

Finalement, en posant  $Z_m = Z_{20}/K$  et  $C_p = C_{p1}K$ , l'expression finale s'écrit :

$$Y_s = \frac{1 + jC_p \omega Z_m e^{-j\alpha}}{Z_m e^{-j\alpha}} - C_p \omega \tan \frac{\alpha}{2}$$

En ajoutant la conductance, de valeur  $\left( C_p \omega \tan \frac{\alpha}{2} \right)$ , en parallèle du circuit, cette admittance s'écrit donc comme celle du circuit avec rotation,  $Y_d$  (A.194) :

$$Y_d = Y_s + C_p \omega \tan \frac{\alpha}{2}$$

L'application d'une rotation d'angle  $\alpha$  à l'admittance motionnelle d'un circuit de paramètres  $C_p, R_m, L_m$  et  $G_0$  permet donc d'obtenir un autre circuit équivalent, de paramètres  $C_{p1}, R_{m1}, L_{m1}$  et  $G_{o1}$  ayant en série une résistance  $R_s$ . Les valeurs des paramètres du nouveau circuit sont alors données par :

$$K_\alpha = \cos^2(\alpha/2),$$

$$C_{p1} = C_p / K_\alpha, \quad R_s = -\frac{\sin \alpha}{2C_p \omega}, \quad R_{m1} = K_\alpha (R_m - R_s),$$

$$G_{o1} = C_p \omega \tan(\alpha/2) + G_o, \quad L_{m1} = K_\alpha L_m$$

Les fréquences série  $f_s$  et  $f_{s1}$ , pour l'ancien et le nouveau circuit, sont reliées par :

$$f_{s1} = f_s + \frac{R_s}{8\pi L_{m1}} \sin \alpha = f_s \left( 1 - \frac{\sin^2(\alpha/2)}{2r} \right), \text{ avec } r = \frac{C_p}{C_m}$$

En appliquant la rotation a tout le circuit équivalent, y compris la partie statique, les deux paramètres  $C_{p1}$  et  $G_{o1}$  s'expriment différemment :

$$C_{p1} = \left( C_p \cos \alpha + \frac{G_o}{\omega} \sin \alpha \right) / K_\alpha$$

$$G_{o1} = G_o \cos \alpha - \frac{1}{2} C_p \omega \sin \alpha - C_p \omega \sin \alpha$$

### 7. Dérivation en $\omega$ de la relation de l'impédance motionnelle obtenue par Martin

Dans cette partie, nous effectuons la dérivation par rapport à  $\omega$  de l'impédance motionnelle obtenue par Martin dans la partie I.5.2.2. Cette impédance est donnée par la relation (96):

$$Z_m = \frac{j}{\omega C_0} \left[ 1 - \frac{1 + \Lambda \cot \psi}{\frac{K_{26}^2}{\psi} \left( 2 \tan \left( \frac{\psi}{2} \right) + \Lambda \right)} \right], \text{ avec : } \psi = 2 \hat{k}_q h = 2h\omega \sqrt{\rho_q / \bar{c}_{66}}$$

En définissant :  $\Gamma = \frac{1 + \Lambda \cot \psi}{2 \tan \left( \frac{\psi}{2} \right) + \Lambda}$

L'impédance motionnelle s'écrit alors :  $Z_m = \frac{j}{C_0} \left[ \frac{1}{\omega} - \frac{\psi}{\omega} \frac{\Gamma}{K_{26}^2} \right]$

Sachant que :  $\psi/\omega = C^{ste}$ , la dérivée de  $Z_m$  est donnée par :

$$\frac{\partial Z_m}{\partial \omega} = -\frac{j}{C_0 \omega} \left( \frac{1}{\omega} + \frac{\psi}{K_{26}^2} \Gamma' \right), \quad \text{avec : } \Gamma' = \frac{\partial}{\partial \omega} \left[ \frac{1 + \Lambda \cot \psi}{2 \tan \left( \frac{\psi}{2} \right) + \Lambda} \right] \quad (\text{A.196})$$

Nous rappelons les relations suivantes :

$$\frac{d \cot x}{dx} = -\frac{1}{\sin^2 x}, \quad \frac{d \tan x}{dx} = \frac{1}{\cos^2 x}.$$

La suite du développement consiste à évaluer  $\Gamma'$ . De (A.196), nous déduisons :

$$\Gamma' = \frac{\frac{\partial (\Lambda \cot \psi)}{\partial \omega} \left( 2 \tan \left( \frac{\psi}{2} \right) + \Lambda \right) - (1 + \Lambda \cot \psi) \frac{\partial \left( 2 \tan \left( \frac{\psi}{2} \right) + \Lambda \right)}{\partial \omega}}{\left( 2 \tan \left( \frac{\psi}{2} \right) + \Lambda \right)^2}$$

$$\Gamma' = \frac{\left( \frac{\partial \Lambda}{\partial \omega} \cot \psi - \frac{\psi}{\omega} \frac{\Lambda}{\sin^2 \psi} \right) \left( 2 \tan \left( \frac{\psi}{2} \right) + \Lambda \right) - (1 + \Lambda \cot \psi) \left( \frac{2}{2 \cos^2 (\psi/2)} \frac{\psi}{\omega} + \frac{\partial \Lambda}{\partial \omega} \right)}{\left( 2 \tan \left( \frac{\psi}{2} \right) + \Lambda \right)^2}$$

Nous écrivons  $\Gamma'$  sous la forme :  $\Gamma' = \frac{\Gamma_0 + \Gamma_1 + \Gamma_2}{\left( 2 \tan \left( \frac{\psi}{2} \right) + \Lambda \right)^2}$ , avec :

$$\Gamma_0 = \frac{\partial \Lambda}{\partial \omega} \left( \cot \psi \left( 2 \tan \left( \frac{\psi}{2} \right) + \Lambda \right) - (1 + \Lambda \cot \psi) \right)$$

$$\begin{aligned}\Gamma_1 &= \Lambda \frac{\psi}{\omega} \left( -\frac{2 \tan(\psi/2) + \Lambda}{\sin^2 \psi} - \frac{\cot \psi}{\cos^2(\psi/2)} \right) \\ \Gamma_2 &= -\frac{\psi}{\omega} \frac{1}{\cos^2(\psi/2)}\end{aligned}\tag{A.197}$$

$\Gamma_0$  se réduit à :  $\Gamma_0 = \frac{\partial \Lambda}{\partial \omega} \left( 2 \cot \psi \tan\left(\frac{\psi}{2}\right) - 1 \right)$

En posant  $t = \tan\left(\frac{\psi}{2}\right)$ ,  $\Gamma_0$  s'écrit ensuite sous la forme :

$$\Gamma_0 = \frac{\partial \Lambda}{\partial \omega} \left( 2 \frac{1-t^2}{2t} t - 1 \right) = -\frac{\partial \Lambda}{\partial \omega} t^2 = -\frac{\partial \Lambda}{\partial \omega} \frac{\sin^2(\psi/2)}{\cos^2(\psi/2)}\tag{A.198}$$

En utilisant la relation :  $\sin(2a) = 2 \cos a \sin a$ ,  $\Gamma_1$  s'écrit :

$$\begin{aligned}\Gamma_1 &= \frac{\psi}{\omega} \frac{\Lambda}{\cos^2(\psi/2)} \left( -\frac{2 \tan(\psi/2) + \Lambda}{4 \sin^2(\psi/2)} - \cot \psi \right) \\ \Gamma_1 &= \frac{\psi}{\omega} \frac{\Lambda}{\cos^2(\psi/2)} \left( -\frac{1}{2 \sin(\psi/2) \cos(\psi/2)} - \frac{\Lambda}{4 \sin^2(\psi/2)} - \cot \psi \right) \\ \Gamma_1 &= \frac{\psi}{\omega} \frac{\Lambda}{\cos^2(\psi/2)} \left( -\frac{1}{\sin \psi} - \cot \psi - \frac{\Lambda}{4 \sin^2(\psi/2)} \right)\end{aligned}$$

en posant  $t = \tan\left(\frac{\psi}{2}\right)$ , nous avons :  $-\frac{1}{\sin \psi} - \cot \psi = -\frac{1+t^2}{2t} - \frac{1-t^2}{2t} = -\frac{1}{t}$

d'où :  $\Gamma_1 = \frac{\psi}{\omega} \frac{\Lambda}{\cos^2(\psi/2)} \left( -\frac{1}{\tan(\psi/2)} - \frac{\Lambda}{4 \sin^2(\psi/2)} \right)$  (A.199)

Le terme  $-\frac{1}{\cos^2(\psi/2)}$  est en facteur des termes  $\Gamma_2$  (A.197),  $\Gamma_0$  (A.198) et  $\Gamma_1$  (A.199) :

D'où :  $\Gamma' = -\frac{\psi}{\omega \cos^2(\psi/2)} \frac{\frac{\Lambda}{\tan(\psi/2)} + \frac{\Lambda^2}{4 \sin^2(\psi/2)} + \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial \omega}\right) \frac{\omega}{\psi} \sin^2(\psi/2) + 1}{\left(2 \tan\left(\frac{\psi}{2}\right) + \Lambda\right)^2}$

De (A.196), le résultat recherché s'écrit donc :

$$\frac{\partial Z_m}{\partial \omega} = \frac{j}{C_0} \left[ -\frac{1}{\omega^2} + \frac{1}{4K_{26}^2} \left(\frac{\psi}{\omega}\right)^2 \left( \frac{\frac{\Lambda}{\tan(\psi/2)} + \frac{\Lambda^2}{4 \sin^2(\psi/2)} + \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial \omega}\right) \frac{\omega}{\psi} \sin^2(\psi/2) + 1}{\left(\sin(\psi/2) + \cos(\psi/2) \frac{\Lambda}{2}\right)^2} \right) \right]\tag{A.200}$$

## ANNEXE 3 : CONSTANTES ET DÉFINITIONS

### 1. Définitions de quelques nombres adimensionnels

Le théorème de Vaschy-Buckingham précise qu'une relation entre  $n$  paramètres, exprimés en  $k$  unités fondamentales, peut se mettre sous la forme d'une relation entre  $(n-k)$  nombres adimensionnels, formés à partir de produits entre les  $n$  paramètres initiaux. Ce théorème est très général, mais s'applique surtout dans les problèmes de transfert, et plus particulièrement en hydrodynamique.

A partir de la viscosité  $\eta$  et de la masse volumique  $\rho$ , la viscosité cinématique  $\nu$  est définie par la relation :  $\nu = \eta / \rho$ .  $\nu$  est homogène à un coefficient de diffusion et s'exprime en  $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ . Nous rappelons les cinq nombres adimensionnels suivant :

Re	Reynolds	Forces d'inertie / forces de viscosité	$V d \nu^{-1}$
Sc	Schmidt	Diffusion de quantité de mouvement / diffusion de matière	$\nu D^{-1}$
Pr	Prandtl	Diffusion de quantité de mouvement / diffusion de chaleur	$\nu \rho C_p \lambda^{-1}$
Sh	Sherwood	Transport de matière par convection / transport par diffusion	$k_c d D^{-1}$
Nu	Nusselt	Transport de chaleur par convection / transport par diffusion	$h_T d \lambda^{-1}$

Tableau A-1 : Définitions des nombres adimensionnels  $Re$ ,  $Sc$ ,  $Pr$ ,  $Sh$  et  $Nu$ .

Les paramètres intervenant dans les nombres adimensionnels sont définis comme suit :

$V$  est une vitesse caractéristique, par exemple maximale ou moyenne, de l'écoulement.

$d$  est une distance caractéristique de la géométrie du système.

$D$  est le coefficient de diffusion d'une espèce en solution.

$k_c$  est le coefficient de transfert de masse s'exprimant en  $\text{ms}^{-1}$ .

$h_T$  est le coefficient de transfert thermique s'exprimant en  $\text{Jm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$ .