



**HAL**  
open science

# Étude et développement d'une plateforme de détection chimique à ondes acoustiques de surface pour environnement sévère haute température

Gregory Tortissier

► **To cite this version:**

Gregory Tortissier. Étude et développement d'une plateforme de détection chimique à ondes acoustiques de surface pour environnement sévère haute température. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2009. Français. NNT : . tel-00585725

**HAL Id: tel-00585725**

**<https://theses.hal.science/tel-00585725>**

Submitted on 13 Apr 2011

**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

présentée à

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

par **Grégory Tortissier**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ : ÉLECTRONIQUE

---

**Étude et développement d'une plateforme de détection  
chimique à ondes acoustiques de surface pour  
environnement sévère haute température**

---

Soutenance prévue le : 22 Octobre 2009

**Après avis des rapporteurs :**

M.	Khalifa AGUIR . . . . .	Professeur, Université Paul Cézanne . . . . .	Rapporteur
M.	Omar ELMAZRIA . . . . .	Professeur, Université Henri Poincaré . . . . .	Rapporteur

**Devant la commission d'examen composée de :**

M.	Khalifa AGUIR . . . . .	Professeur, Université Paul Cézanne . . . . .	Examineur
M.	Cédric BOISSIÈRE . . . . .	Chargé de Recherche CNRS, LCMCP CNRS-UMR 7574 . . . . .	Examineur
M <sup>me</sup>	Corinne DEJOURS . . . . .	Professeur, Institut Polytechnique de Bordeaux . . . . .	Examinatrice
M.	Omar ELMAZRIA . . . . .	Professeur, Université Henri Poincaré . . . . .	Examineur
M.	Philippe MÉNINI . . . . .	Maître de Conférence, Université Paul Sabatier . . . . .	Examineur
M.	Sébastien OTT . . . . .	Ingénieur de Recherche, Renault . . . . .	Examineur
M.	Dominique REBIÈRE . . . . .	Professeur, Université Bordeaux 1 . . . . .	Directeur de thèse
M <sup>me</sup>	Angélique TETELIN . . . . .	Maître de Conférence, Université Bordeaux 1 . . . . .	Codirectrice de thèse
M.	Jacques PISTRÉ . . . . .	Professeur, Institut Polytechnique de Bordeaux . . . . .	Invité







# THÈSE

présentée à

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

par **Grégory Tortissier**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ : ÉLECTRONIQUE

---

**Étude et développement d'une plateforme de détection  
chimique à ondes acoustiques de surface pour  
environnement sévère haute température**

---

Soutenance prévue le : 22 Octobre 2009

**Après avis des rapporteurs :**

M.	Khalifa AGUIR . . . . .	Professeur, Université Paul Cézanne . . . . .	Rapporteur
M.	Omar ELMAZRIA . . . . .	Professeur, Université Henri Poincaré . . . . .	Rapporteur

**Devant la commission d'examen composée de :**

M.	Khalifa AGUIR . . . . .	Professeur, Université Paul Cézanne . . . . .	Examineur
M.	Cédric BOISSIÈRE . . . . .	Chargé de Recherche CNRS, LCMCP CNRS-UMR 7574	Examineur
M <sup>me</sup>	Corinne DEJOURS . . . . .	Professeur, Institut Polytechnique de Bordeaux . . . . .	Examinatrice
M.	Omar ELMAZRIA . . . . .	Professeur, Université Henri Poincaré . . . . .	Examineur
M.	Philippe MÉNINI . . . . .	Maître de Conférence, Université Paul Sabatier . . . . .	Examineur
M.	Sébastien OTT . . . . .	Ingénieur de Recherche, Renault . . . . .	Examineur
M.	Dominique REBIÈRE . . . . .	Professeur, Université Bordeaux 1 . . . . .	Directeur de thèse
M <sup>me</sup>	Angélique TETELIN . . . . .	Maître de Conférence, Université Bordeaux 1 . . . . .	Codirectrice de thèse
M.	Jacques PISTRÉ . . . . .	Professeur, Institut Polytechnique de Bordeaux . . . . .	Invité



[...]

« La vie est une bougie dans le vent. »

auteur, XXXX.



# Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire se sont déroulés au sein du Laboratoire d'Intégration du Matériau au Systèmes (IMS), UMR 5218 CNRS, ENSEIRB, Université Bordeaux 1. Je souhaite ici remercier les nombreuses personnes qui ont contribué à ces travaux.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur Pascal FOUILLAT, Directeur du Laboratoire IMS, pour m'avoir accepté au sein du Laboratoire IMS.

Je tiens à remercier Monsieur Khalifa AGUIR, Professeur à l'Université Paul Cézanne de Marseille, ainsi que Monsieur Omar Elmazria, Professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy, d'avoir accepté la charge de rapporteurs de cette thèse et pour l'honneur qu'ils me font en apportant leur expertise à ce travail, ainsi qu'en participant à ce jury. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur Philippe MENINI, Maître de Conférences à l'Université Paul Sabatier, pour sa collaboration et son soutien scientifique tout au long de ces travaux, ainsi que pour sa participation à ce jury.

Mes remerciements vont à Monsieur Sébastien OTT, Ingénieur de Recherche Renault au Centre de Recherche de Lardy, pour l'honneur qu'il me fait en participant à ce jury et pour avoir soutenu ce projet pendant ces trois années.

Je remercie aussi Monsieur Cédric BOISSIERE, Chargé de Recherche CNRS au Laboratoire de la Chimie et de la Matière Condensée de Paris (UPMC, CNRS-UMR 7574, Collège de France), pour son implication dans ce projet, pour son aide sur les matériaux mésoporeux et pour son amitié.

Je remercie vivement Monsieur Dominique REBIERE, Professeur à l'IUT de Bordeaux 1, pour ses conseils permanents et son investissement dans l'encadrement de cette thèse, ainsi que pour la grande attention qu'il a portée à la rédaction de ce mémoire.

Mes sincères remerciements vont à Madame Corinne DEJOUS, Professeur à l'Institut Polytechnique de Bordeaux, pour sa grande disponibilité et sa bonne humeur permanente, ainsi que pour son aide lors de la rédaction de ce manuscrit.

Je remercie Monsieur Jean-Luc LACHAUD, Ingénieur d'Étude au Laboratoire IMS, qui a participé à toute l'étude et la conception de cette plateforme de détection, mais aussi et surtout pour sa présence, son humour.

J'adresse mes remerciements à Angélique TETELIN, Maître de Conférence à l'Université de Bordeaux 1, pour son aide irremplaçable pour la rédaction des articles, la préparation des conférences ainsi que pour son travail sur ce manuscrit de thèse.

Je tiens à remercier Céline ZIMMERMANN, Maître de Conférence à l'Université de Bordeaux 1, pour sa disponibilité, sa gentillesse, ses précieux conseils et son implication tout au long de ces travaux.

Je remercie également David GROSSO et Clément SANCHEZ, respectivement Professeur à l'Université de Jussieu et Directeur de Recherche de l'équipe "Matériaux Hybrides Organique-Inorganique" au Laboratoire de la Chimie et de la Matière Condensée de Paris (UPMC, CNRS-UMR 7574, Collège de France), pour leur précieuse aide tout au long de ces travaux et sans qui rien n'aurait été possible.

Je remercie aussi Véronique CONEDERA et Monique BENOIT, respectivement Ingénieur de Recherche et technicienne au Laboratoire LAAS-CNNRS, pour leur travail sur la réalisation des dispositifs acoustiques.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Claude LUCAT, Directeur de Recherche CNRS, pour son aide concernant les technologies de sérigraphie.

Je tiens à remercier Monsieur Jacques PISTRE, Professeur à l'ENSEIRB, pour sa présence dans l'activité microsystemes et pour sa participation à la conception de cette plateforme dédiée haute température.

Je remercie Monsieur Stéphane AZZOPARDI, Maître de Conférence à L'université Bordeaux 1, pour son aide précieuse sur les mesures de température par caméra thermique.

Je tiens à remercier également Madame Nicole LAVIGNE pour les travaux qu'elle a effectués avec beaucoup de soins sur les dispositifs, ainsi que Messieurs Patrick BERENGUER et Serge DESTOR pour la qualité et le sérieux de leur travail, lors de la réalisation du banc de dépôt par capillarité et de la cellule de test.

J'exprime mes remerciements à Messieurs Régis DEVREESE et Patrick VILLESUZANE pour leur travail d'ingénieurs système et leur disponibilité de tous les jours.

Je remercie également Mesdames Mireille BERNARD, Fanny DAMAS, Valérie CAUHAPE et Simone DANG VAN pour leur disponibilité et leur accueil chaleureux.

J'adresse un grand merci à toutes celles et ceux dont j'ai croisé le chemin au Laboratoire au cours de ces trois années, mes amis...Je pense en particulier à Christophe, Patrice, Patrick, Thomas, Nasser, Willy, P.O, Jean-Baptiste (ils sont plusieurs), Cédric, Isabelle, François, Yohann, Hakim, Laurianne, Fabien, Florence...

Je remercie aussi mes amis Manuel, Charles et Jean avec qui j'ai partagé ces années de thèse. Une pensée particulière aussi pour les Vanneaux : Alexandre, Anthony, Aurélien, Clément, Sébastien, Kévin, Mathieu qui m'ont supporté pendant toute cette période.

Enfin, je terminerai en remerciant Fumi et ma famille, pour la confiance absolue dont je me suis vu gratifié depuis toujours.



# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>17</b>
<b>1 Synthèse bibliographique</b>	<b>19</b>
1.1 Principes généraux des capteurs chimiques . . . . .	20
1.1.1 Principe de fonctionnement . . . . .	20
1.1.2 Domaines d'applications des capteurs de gaz . . . . .	21
1.1.3 Cahier des charges du capteur pour détection en environnement sévère	21
1.2 Capteurs à ondes acoustiques . . . . .	24
1.2.1 Principe de génération des ondes . . . . .	24
1.2.2 Notions de mécanique des solides . . . . .	26
1.2.2.1 Déformations, Contraintes . . . . .	26
1.2.2.2 Équations généralisées . . . . .	27
1.2.2.3 Propagation des ondes élastiques . . . . .	28
1.2.3 Les différents types de plateforme de transduction à ondes acoustiques	29
1.2.3.1 Sensibilité à l'effet de masse . . . . .	29
1.2.3.2 Onde de volume . . . . .	30
1.2.3.3 Structures planaires . . . . .	31
1.3 Étude des matériaux adaptés à l'ambiance haute température . . . . .	33
1.3.1 Substrat piézoélectrique . . . . .	33
1.3.1.1 Le Quartz $\alpha$ . . . . .	33
1.3.1.2 Les céramiques piézoélectriques . . . . .	34
1.3.1.3 Les matériaux isotypes du Quartz . . . . .	36
1.3.2 Métallisations . . . . .	44
<b>2 Plateforme acoustique pour environnement sévère</b>	<b>47</b>
2.1 Caractérisation des dispositifs acoustiques . . . . .	48
2.1.1 Procédé de fabrication des dispositifs SAW . . . . .	48
2.1.2 Géométrie d'origine sur substrat de Quartz et Langasite . . . . .	50
2.1.2.1 Dispositifs sur substrat Quartz . . . . .	50

2.1.2.2	Dispositifs sur substrat Langasite . . . . .	55
2.1.3	Nouvelle géométrie sur substrat de Langasite . . . . .	62
2.2	Plateforme haute température . . . . .	67
2.2.1	Support alumine et résistance chauffante . . . . .	67
2.2.1.1	Technologie "couches épaisses" . . . . .	67
2.2.1.2	Alumine support . . . . .	68
2.2.1.3	Microfour . . . . .	69
2.2.2	Simulation par éléments finis de la structure céramique . . . . .	72
2.2.3	Cellule inox et connectique . . . . .	75
<b>3</b>	<b>Couches sensibles mésoporeuses</b>	<b>79</b>
3.1	Réalisation des couches sensibles mésoporeuses . . . . .	80
3.1.1	Procédé Sol-Gel . . . . .	80
3.1.2	Protocoles de préparation des couches . . . . .	84
3.2	Méthodes de dépôts . . . . .	85
3.2.1	Procédés de masquage . . . . .	86
3.2.1.1	Masquage par Kapton© . . . . .	86
3.2.1.2	Masquage par photolithographie . . . . .	87
3.2.2	Dépôt par capillarité . . . . .	89
3.2.3	Bilan des différentes techniques de dépôt . . . . .	91
3.3	Caractérisation des films minces mésoporeux . . . . .	91
3.3.1	Ellipsométrie des couches mésoporeuses . . . . .	91
3.3.2	Caractérisations ellipsométriques et acoustiques . . . . .	97
3.3.2.1	Caractérisations ellipsométriques . . . . .	97
3.3.2.2	Caractérisations acoustiques . . . . .	99
3.4	Détection de Composés Organiques Volatils . . . . .	102
<b>4</b>	<b>Étude de la plateforme acoustique en ambiance haute température</b>	<b>111</b>
4.1	Modélisation des effets thermiques sur la ligne à retard . . . . .	112
4.1.1	Simulations numériques sur substrat de Quartz . . . . .	113
4.1.2	Simulations numériques sur substrat de Langasite . . . . .	114
4.2	Résultats expérimentaux . . . . .	117
4.2.1	Caractérisation électrique de la plateforme acoustique . . . . .	117
4.2.2	Suivi en fréquence et en température de la plateforme acoustique . . . . .	122
4.2.3	Suivi en temps réel de la cuisson d'une couche mésoporeuse . . . . .	129
	<b>Conclusion générale</b>	<b>134</b>

---

<b>A Une grande variété de capteurs de gaz</b>	<b>139</b>
A.1 Capteurs optiques . . . . .	139
A.2 Capteurs catalytiques . . . . .	140
A.3 Capteurs à oxydes métalliques semiconducteurs . . . . .	141
A.4 Capteurs potentiométriques . . . . .	143
A.5 Les capteurs à effet de champ . . . . .	144
A.6 Capteurs à microstructures mobiles . . . . .	145
<b>B Encre céramique Platine</b>	<b>147</b>
<b>C Colle céramique alumine-silice à faible conduction thermique</b>	<b>149</b>
<b>D Colle céramique alumine à haute conduction thermique</b>	<b>151</b>
<b>E Constantes du Langasite</b>	<b>153</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>155</b>
<b>Liste des communications relatives à ces travaux</b>	<b>160</b>



# Introduction générale

En l'espace de quelques décennies, les technologies de la micro électronique sont à l'origine d'une véritable révolution : du simple ordinateur à des systèmes extrêmement complexes de télécommunication. Ces nouvelles technologies se répercutent sur un bon nombre de nos activités : automobile, aérospatiale, produits grand public comme les téléphones portables. . . . Elles apportent des solutions très innovantes qui répondent à des problématiques sociétales comme l'économie d'énergie ou encore le développement durable. Dans ce contexte, l'approche micro systèmes de détection permet de proposer des solutions efficaces aux problèmes de surveillance de l'environnement (gaz à effet de serre, risques sanitaires). Ces travaux de thèse ont pour objectif de montrer l'intérêt des dispositifs à ondes acoustiques de surface pour la réalisation d'un capteur de gaz (et de particules) travaillant à haute température en milieu d'échappement automobile.

L'activité de recherche sur les capteurs à ondes acoustiques a débuté en 1988, sous la direction du Professeur Jacques Pistré, au Laboratoire IXL<sup>1</sup>, aujourd'hui Laboratoire IMS<sup>2</sup>. Les travaux visaient la réalisation d'un microsystème de détection de composés chimiques en milieu gazeux dans le cadre de la thèse de Dominique Rebière [1]. Par la suite, Corinne Dejous a ouvert la voie aux applications en milieu liquide en utilisant des capteurs à modes de plaque transverses horizontaux [2]. La thèse de Céline Zimmermann [3] a permis de développer des capteurs à ondes de Love destinés à des applications en milieux gazeux. Les résultats obtenus, et en particulier la forte sensibilité gravimétrique de ces dispositifs à ondes de Love, ont encouragé le groupe à poursuivre l'étude de ce mode de propagation acoustique avec les thèses de Vincent Raimbault [4] sur la caractérisation de fluides complexes, et de Florence Razan [5] sur des applications liées à la chimie fine (suivi in situ de polymérisation). C'est lors de cette thèse que les premiers dépôts de couches sensibles mésoporeuses ont été réalisés. L'alliance entre ces capteurs, très sensibles, et ces matériaux inorganiques nanostructurés a mis en exergue un fort potentiel quant à la détection de gaz et en particulier de composés organiques volatils.

---

<sup>1</sup>Laboratoire d'Étude de l'Intégration des Composants et Systèmes Électroniques

<sup>2</sup>Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système

Dans le contexte environnemental actuel (nouvelle norme d'émission Euro 5 [6]), la diminution des émissions de gaz à effet de serre est devenue une priorité. Un capteur sensible aux gaz et capable de travailler en environnement sévère présente alors un fort intérêt. Le constructeur automobile français Renault, ainsi que l'Agence pour le Développement et la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) et l'équipe Microsystèmes et Dispositifs à Ondes Acoustiques (MDA) du laboratoire IMS, se sont associés pour développer une plateforme acoustique de détection de gaz, dédiée à l'environnement haute température ( $\approx 400^\circ\text{C}$ ).

Dans le chapitre 1, nous décrirons les principes fondamentaux liés aux capteurs et présenterons un aperçu de la grande variété des microsystèmes dédiés à la détection de gaz. Puis nous nous focaliserons sur les capteurs à ondes acoustiques qui seront utilisés dans le cadre de ces travaux. Leur faible encombrement, leur grande sensibilité, ainsi que la possibilité d'effectuer des mesures *in situ* et en temps réel en font des candidats appropriés pour la détection de gaz. Nous présenterons enfin une étude bibliographique synthétique des substrats piézoélectriques et métaux utilisables en ambiance sévère.

Le second chapitre porte sur la caractérisation des capteurs acoustiques avec différents substrats : le Quartz (matériau de référence) et le Langasite, et avec plusieurs métallisations : Titane-Or, Titane-Platine, Molybdène... Après avoir démontré le bon fonctionnement d'un nouveau dispositif dédié à cette application, les matériaux ainsi que les procédés de fabrication de la plateforme haute température seront présentés. Les modélisations par éléments finis (Comsol Multiphysics ©) et les résultats expérimentaux étayeront les choix de l'architecture de la plateforme.

Le troisième chapitre est dédié à la description de la couche sensible de type mésoporeuse. Nous aborderons :

- la préparation des solutions par le procédé Sol-Gel (en collaboration avec le Laboratoire de la Chimie et la Matière Condensée de Paris, LCMCP),
- les techniques de dépôts mises au point au laboratoire IMS et les profils des films obtenus,
- les isothermes de sorption d'eau obtenus par ellipsométrie, en collaboration avec le LCMCP, et par détection acoustique,
- les résultats de détection de composés organiques volatils (COV).

Enfin, le chapitre 4 regroupe quant à lui l'ensemble des résultats d'études en température. Dans un premier temps, la modélisation des effets de la température sur le comportement fréquentiel du dispositif à ondes de surface sera comparée aux données de la littérature afin de valider la méthode de calcul. La caractérisation de la plateforme finale et les différentes expériences en température (cyclage, cuisson de couche nanostructurée avec suivi temps réel des variations de fréquence...) seront finalement exposées.

# Chapitre 1

## Synthèse bibliographique

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Principes généraux des capteurs chimiques . . . . .</b>	<b>20</b>
1.1.1	Principe de fonctionnement . . . . .	20
1.1.2	Domaines d'applications des capteurs de gaz . . . . .	21
1.1.3	Cahier des charges du capteur pour détection en environnement sévère . . . . .	21
<b>1.2</b>	<b>Capteurs à ondes acoustiques . . . . .</b>	<b>24</b>
1.2.1	Principe de génération des ondes . . . . .	24
1.2.2	Notions de mécanique des solides . . . . .	26
1.2.3	Les différents types de plateforme de transduction à ondes acous- tiques . . . . .	29
<b>1.3</b>	<b>Étude des matériaux adaptés à l'ambiance haute température</b>	<b>33</b>
1.3.1	Substrat piézoélectrique . . . . .	33
1.3.2	Métallisations . . . . .	44

---

## Introduction

Dans ce premier chapitre, nous nous attacherons à présenter les principes généraux de fonctionnement des capteurs chimiques, ce qui nous permettra de positionner la problématique de détection de particules en environnement sévère. Nous aborderons ensuite la théorie de la propagation des ondes acoustiques de surface et l'étude des matériaux adaptés à une ambiance haute température.

### 1.1 Principes généraux des capteurs chimiques

#### 1.1.1 Principe de fonctionnement

Un capteur chimique (figure 1.1) se compose de trois parties :

1. un récepteur dont le rôle est la reconnaissance chimique,
2. un transducteur qui traduit le signal d'entrée en signal mesurable et interprétable (typiquement une tension, un courant ou une fréquence),
3. un "conditionneur" assurant l'acquisition, l'amplification et le traitement du signal.

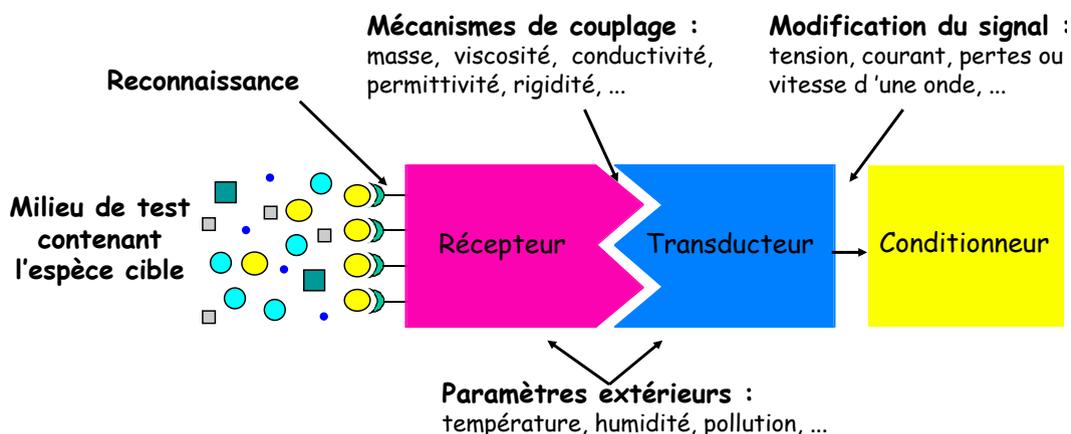


FIG. 1.1 – Schéma de principe d'un capteur chimique.

La reconnaissance se fonde sur l'affinité de la molécule cible avec une couche sensible. Elle s'accompagne d'une modification des propriétés physico-chimiques de la couche sensible qui engendre un signal électrique, optique, mécanique ou thermique mesurable.

### 1.1.2 Domaines d'applications des capteurs de gaz

Dans le domaine de la sécurité, les capteurs de gaz ont des domaines d'applications très variés comme la détection de méthane dans les mines, la détection de gaz explosifs ou nocifs dans le domaine militaire. Les concentrations létales des gaz de combat étant très faibles, seuls les capteurs extrêmement sensibles comme les capteurs à ondes de surface sont susceptibles de répondre au cahier des charges [7].

D'autre part, la prise de conscience de l'impact environnemental de notre industrie sur la planète, a renforcé l'utilisation de ces capteurs pour mesurer les émissions de gaz à effet de serre. On pourra citer entre autres, les sondes Lambda, qui contrôlent et permettent de réguler la combustion des moteurs automobiles en suivant la concentration en oxygène dans les gaz d'échappement. Ces sondes sont maintenant pleinement intégrées sur le marché automobile puisque toutes les voitures en sont équipées.

Des capteurs, basés sur les gaz d'échappement comme les oxydes de carbone ( $CO$ ,  $CO_2$ ...) ou les oxydes d'azote ( $NO$ ,  $NO_2$ ...), sont à l'étude pour contrôler les émissions polluantes. L'agroalimentaire se place aussi sur le devant de la scène avec des normes de plus en plus strictes sur la qualité des produits. Les capteurs d'hygrométrie et de température dans les serres, les capteurs de composés organiques volatils pour le contrôle de la fraîcheur des fruits et légumes, des poissons, des produits laitiers... représentent quelques applications [7].

### 1.1.3 Cahier des charges du capteur pour détection en environnement sévère

L'objectif de ces travaux est, à terme, de développer un système de détection de particules dans une ligne d'échappement automobile, reposant sur un transducteur à ondes acoustiques de surface. La figure 1.2 fait apparaître la problématique de mesure autour du filtre à particules (FAP).

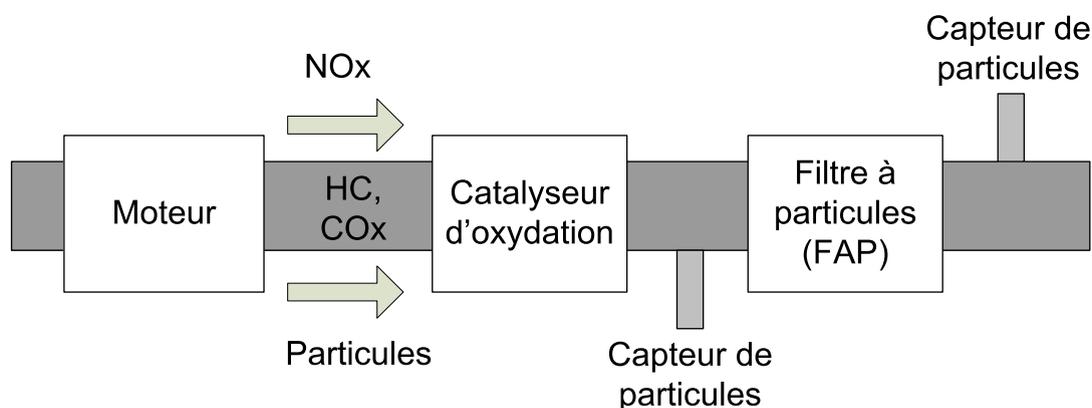


FIG. 1.2 – Schéma d'insertion d'un capteur de particules dans une ligne d'échappement.

La disposition des capteurs en amont et en aval du FAP permettra d'observer les performances de celui-ci vis-à-vis de la "capture" des particules. Les moteurs diesel génèrent des particules de suies composées de carbone, d'eau, de sulfates, de métaux et d'hydrocarbures (figure 1.3). Ces particules mesurent de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres et sont considérées "à risque" puisqu'elles peuvent atteindre les alvéoles pulmonaires.

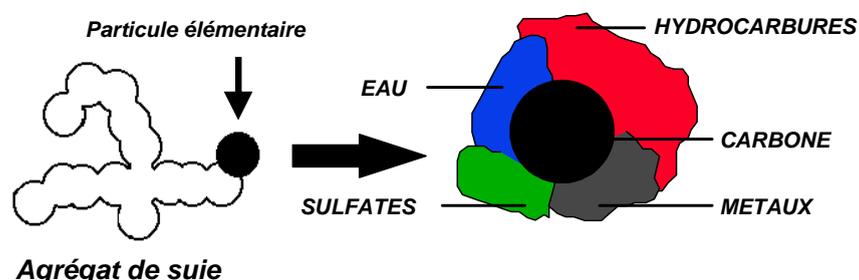


FIG. 1.3 – Schéma d'une particule de suie.

Les FAP sont constitués de céramique comme la cordiérite, ou plus récemment d'alliages de carbone, permettant une meilleure dissipation thermique. Ils présentent une structure en "nid d'abeille" à travers laquelle passent les gaz d'échappement. Les particules de suies piégées dans cette matrice céramique poreuse vont alors s'agglomérer entre elles et induire un phénomène de "pertes de charges" dans la ligne d'échappement qui se traduit par une perte de puissance du moteur. Il devient alors nécessaire de régénérer le FAP par combustion des particules.

À l'heure actuelle, pour quantifier les particules piégées dans les FAP, la méthode utilisée demeure la pesée. On comprend aisément les enjeux résidant dans un suivi temps réel précis du piégeage des suies de manière à optimiser les réglages moteurs afin de réduire les gaz et particules générés.

Ce projet s'intègre dans le cadre de la norme d'émission Euro 5 [6], dont l'objectif est de diminuer les pollutions automobiles et en particulier, pour les moteurs diesels, d'atteindre des seuils d'émission inférieurs à :

- 500 mg/km pour le monoxyde de carbone,
- 5 mg/km pour les particules (soit une réduction de 80 % des émissions par rapport à la norme Euro 4),
- 180 mg/km pour les oxydes d'azote ( $NOx$ ) (soit une réduction de plus de 20 % des émissions par rapport à la norme Euro 4),
- 230 mg/km pour les émissions combinées d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote.

Néanmoins, ce type de configuration (figure 1.2) implique que les capteurs soient en contact direct avec les gaz d'échappement et donc soumis à un environnement sévère (oxydation, débits de gaz et températures importantes). Les températures au sein de la ligne d'échappement varient selon le régime moteur et on peut considérer que la température maximale en utilisation normale est d'environ 400 °C dans les moteurs diesels récents. Néanmoins, pendant les cycles de régénération du FAP, des températures de l'ordre de 800 °C peuvent être atteintes.

Il existe une grande variété de capteurs de gaz :

- capteurs optiques,
- capteurs catalytiques,
- capteurs à oxydes métalliques semiconducteurs,
- capteurs potentiométriques,
- capteurs à effet de champ (FET),
- capteurs à microstructure mobile,
- capteurs à ondes acoustiques.

L'étude bibliographique suivante porte uniquement sur les capteurs acoustiques sélectionnés pour notre application. Les capteurs de particules, actuellement commercialisés, sont basés sur la variation de conductivité d'une couche sensible d'oxyde métallique [8]. Une description des nombreux types de capteurs de gaz est fournie en annexe A. La recherche de matériaux permettant la réalisation de capteurs (substrat et électrodes) en accord avec les contraintes citées précédemment fera l'objet de la dernière partie (1.3).

## 1.2 Capteurs à ondes acoustiques

Dans cette partie, nous nous attacherons à présenter les principes de base des dispositifs à ondes acoustiques en mettant l'accent sur les aspects de génération et de propagation des ondes. L'étude des ondes acoustiques, ou élastiques, remonte à celle des tremblements de terre, avec les ondes acoustiques de surface mises en évidence par Lord Rayleigh en 1885. Par la suite, des études poussées sur la compréhension des ondes acoustiques et leurs propriétés ont permis la réalisation de technologies de pointes comme le SONAR pour la détection sous-marine. Les ondes acoustiques constituent une technologie de transduction privilégiée de par leur grande sensibilité et leur adaptabilité.

### 1.2.1 Principe de génération des ondes

Le principe de génération d'ondes acoustiques est fondé sur les propriétés électroacoustiques de certains matériaux dits piézoélectriques tels que le Quartz. La piézoélectricité, découverte par Jacques et Pierre Curie en 1880, désigne la propriété qu'ont certains matériaux de développer une charge électrique proportionnelle à la contrainte qui leur est appliquée (effet direct), et inversement de se déformer lorsqu'un champ électrique est appliqué (effet inverse).

Ce phénomène a donné lieu à diverses applications selon que l'on privilégie l'effet direct ou l'effet inverse. L'application d'un champ électrique variable induit une déformation variable et c'est typiquement l'effet exploité dans les oscillateurs à Quartz (figure 1.4).

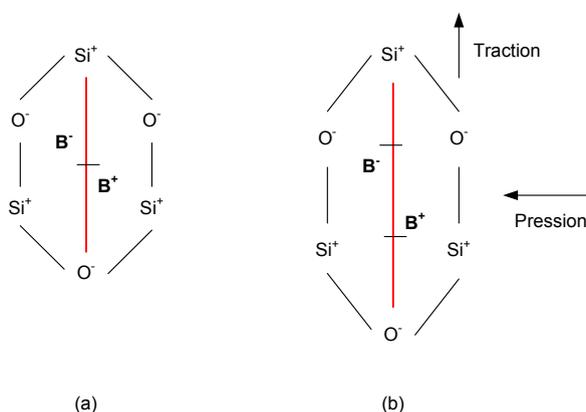


FIG. 1.4 – Modèle structural de la silice sans contrainte mécanique (a) ou avec contrainte mécanique (b).

Les matériaux piézoélectriques possèdent une structure cristalline particulière. Dans le cas du Quartz, la structure de la silice peut être schématisée par un modèle hexagonal (figure 1.4 (a)). Les atomes de silicium sont "chargés" positivement tandis que les atomes d'oxygène sont "chargés" négativement. Chaque atome de silicium est lié à 2 atomes d'oxygène, symétriques par rapport au plan de la figure 1.4, de telle sorte que tous les angles soient de  $120^\circ$ . Dans ce cas, le barycentre des charges positives et celui des charges négatives sont confondus.

Si l'on exerce une pression sur le matériau (figure 1.4 (b)), l'hexagone est déformé et les barycentres des charges positives et négatives ne sont plus confondus. Il en résulte l'apparition d'une charge négative sur la face supérieure, et d'une charge positive sur la face inférieure, c'est-à-dire d'une différence de potentiel représentative de l'amplitude de la contrainte.

En exploitant le phénomène inverse, l'application d'une tension électrique alternée induit une alternance de compressions et de dilatations mécaniques dans le substrat. Une onde élastique est alors produite et ses caractéristiques de propagation dépendent de celles du dispositif à savoir la nature et l'orientation cristallographique du substrat piézoélectrique ainsi que la géométrie des électrodes.

L'axe Z, ou axe optique, est un axe de symétrie d'ordre 3, parallèle à l'axe de tirage du Quartz : aucune propriété piézoélectrique ne lui est associée. L'axe X (électrique) et l'axe Y (mécanique) sont dans un plan perpendiculaire à Z. Par rapport à ces axes de référence, les "coupes cristallographiques" sont définies par les angles d'Euler (figure 1.5).

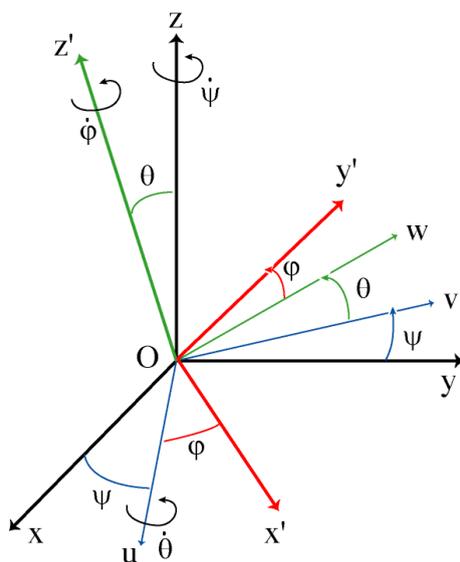


FIG. 1.5 – Illustrations des angles d'Euler [9].

Les coupes de Quartz les plus répandues sont les coupes AT,  $(\varphi, \theta, \psi) = (0^\circ, 121^\circ, 0^\circ)$  et ST  $(\varphi, \theta, \psi) = (0^\circ, 132.75^\circ, 0^\circ)$ , qui présentent une bonne stabilité en température.

Parmi les matériaux piézoélectriques, les plus répandus sont : le Quartz  $\alpha(SiO_2)$ , le Niobate de Lithium ( $LiNbO_3$ ), le Tantalate de Lithium ( $LiTaO_3$ ) et certaines céramiques (Titano-Zirconate de Plomb (PZT) par exemple). La piézoélectricité d'un solide peut être mise en équation par les relations 1.1 et 1.2 où  $E_i$  et  $D_j$  désignent, respectivement, le champ électrique et l'induction électrique.

$$E_i = -\frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \quad \text{avec } \Phi \text{ le potentiel électrique} \quad (1.1)$$

$$\rho_e = -\frac{\partial D_j}{\partial x_j} \quad \text{avec } \rho_e \text{ la densité de charges électriques libres par unité de volume} \quad (1.2)$$

## 1.2.2 Notions de mécanique des solides

La mécanique des milieux continus étudie le comportement de la matière en fonction des propriétés physiques du matériau tel que l'élasticité, la viscosité ou encore la plasticité, sous le rapport des déformations et des contraintes [10].

### 1.2.2.1 Déformations, Contraintes

Pour comprendre la notion de déformation (figure 1.6), prenons l'exemple de l'allongement d'un ressort selon une seule direction. La déformation  $S$  de ce dernier sera son allongement en réponse à l'application d'une force  $(\Delta F_i)$ . La contrainte correspond au rapport de la force  $F$  appliquée selon la normale  $n_j$  à une surface  $(s_j)$ .

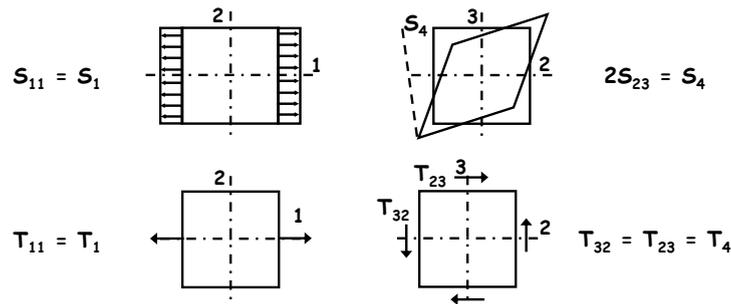


FIG. 1.6 – Représentation des déformations et des contraintes longitudinales (type  $S_{11}, T_{11}$ ) et de cisaillement (type  $S_{23}, T_{23}$ ) [1].

Ces grandeurs sont reliées par les équations suivantes (1.3 et 1.4) :

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad \text{avec } i, j = 1, 2, 3 \quad (1.3)$$

$$T_{ij} = \lim_{\Delta s_j \rightarrow 0} \frac{\delta F_i}{\delta s_j} \quad \text{avec } i, j = 1, 2, 3 \quad (1.4)$$

Soumis à une contrainte, le matériau se déforme. Son comportement est dit "élastique" s'il retrouve sa forme initiale quand la contrainte cesse. Ainsi, dans un solide purement élastique, déformations et contraintes sont régies par la Loi de Hooke (1.5).

$$T_{ij} = c_{ijkl} \cdot S_{km} \quad \text{avec } i, j, k, m = 1, 2, 3 \quad (1.5)$$

$T_{ij}$  étant le tenseur de contrainte,  $S_{km}$  le tenseur de déformation et  $c_{ijkl}$  le tenseur de rigidité. En raison de la symétrie du cristal, cette expression peut être simplifiée par le formalisme de Voigt pour obtenir un formalisme matriciel [10] :

$$\begin{aligned} S_\alpha &= S_{ij} && \text{pour } \alpha = 1..3 \\ S_\alpha &= 2S_{ij} && \text{pour } \alpha = 4..6 \\ T_\alpha &= T_{ij} && \text{pour } \alpha = 1..6 \\ c_{\alpha\beta} &= c_{ijkl} && \text{pour } \alpha, \beta = 1..6 \end{aligned}$$

### 1.2.2.2 Équations généralisées

La loi de Hooke (1.5) ne s'applique qu'à des solides purement élastiques. Si le solide possède des propriétés piézoélectriques, il convient d'y apporter les contributions des effets piézoélectriques. La loi de Hooke et la loi sur l'induction électrique deviennent alors :

$$T_{ij} = c_{ijkl} \cdot \left( \frac{\partial u_m}{\partial x_k} \right) + e_{kij} \cdot \left( \frac{\partial \Phi}{\partial x_k} \right) \quad \text{avec } i, j, k, m = 1, 2, 3 \quad (1.6)$$

$$D_j = e_{jkm} \cdot \left( \frac{\partial u_m}{\partial x_k} \right) - \epsilon_{jk} \cdot \left( \frac{\partial \Phi}{\partial x_k} \right) \quad \text{avec } i, j, k, m = 1, 2, 3 \quad (1.7)$$

Il apparaît, dans ces équations, les tenseurs de piézoélectricité  $e_{kij}$  (en  $C.m^{-2}$ ) et de permittivité diélectrique  $\epsilon_{jk}$  (en  $F.m^{-2}$ ). L'ensemble de ces équations (1.6 et 1.7), peut être représenté sous une forme matricielle selon la figure 1.7, avec les constantes élastiques  $C_{ij}$ , les constantes piézoélectriques  $e_{ij}$  et les constantes diélectriques  $\epsilon_{ij}$ . Il conviendra par la suite de simplifier ce tenseur en fonction des symétries que présente le solide anisotrope étudié.

$$\begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \\ D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} & e_{11} & e_{21} & e_{31} \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} & e_{12} & e_{22} & e_{32} \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} & e_{13} & e_{23} & e_{33} \\ c_{14} & c_{24} & c_{34} & c_{44} & c_{45} & c_{46} & e_{14} & e_{24} & e_{34} \\ c_{15} & c_{25} & c_{35} & c_{45} & c_{55} & c_{56} & e_{15} & e_{25} & e_{35} \\ c_{16} & c_{26} & c_{36} & c_{46} & c_{56} & c_{66} & e_{16} & e_{26} & e_{36} \\ e_{11} & e_{12} & e_{13} & e_{14} & e_{15} & e_{16} & -\mathcal{E}_{11} & -\mathcal{E}_{12} & -\mathcal{E}_{13} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} & e_{24} & e_{25} & e_{26} & -\mathcal{E}_{12} & -\mathcal{E}_{22} & -\mathcal{E}_{23} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} & e_{34} & e_{35} & e_{36} & -\mathcal{E}_{13} & -\mathcal{E}_{23} & -\mathcal{E}_{33} \end{bmatrix} \bullet \begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \\ -E_1 \\ -E_2 \\ -E_3 \end{bmatrix}$$

FIG. 1.7 – Représentation matricielle de tenseurs généralisés aux matériaux anisotropes.

### 1.2.2.3 Propagation des ondes élastiques

Les équations de propagation des ondes élastiques sont exprimées par la relation fondamentale de la dynamique (1.8) et l'équation de Poisson (1.9). Dans le cas d'un milieu diélectrique non chargé ( $\rho_e=0$ ) et en considérant les forces extérieures volumiques nulles, on obtient :

$$\frac{\partial T_{ik}}{\partial x_k} = \rho \cdot \left( \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \right) \quad (1.8)$$

$$\frac{\partial D_j}{\partial x_j} = \rho_e = 0 \quad (1.9)$$

Ces deux relations, en prenant en compte les relations 1.6 et 1.7, se mettent sous la forme de deux équations aux dérivées du second ordre décrivant la propagation d'une onde dans un milieu anisotrope sans charge d'espace.

$$c_{ijkm} \cdot \frac{\partial^2 U_m}{\partial x_j \partial x_k} + e_{kij} \cdot \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_j \partial x_k} = \rho \cdot \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \quad (1.10)$$

$$e_{jkm} \cdot \frac{\partial^2 U_m}{\partial x_j \partial x_k} = \epsilon_{jk} \cdot \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_j \partial x_k} \quad (1.11)$$

La solution générale, pour une onde plane progressive, se déplaçant dans la direction  $\vec{n}$  à une vitesse  $V$ , sera alors de la forme (équation 1.12) :

$$u_i = u_{i0} \cdot F(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x}) = u_{i0} \cdot F\left(t - \frac{\vec{n}_j \cdot \vec{x}_j}{V}\right) \quad (1.12)$$

Les différents paramètres de l'onde sont :

- la vitesse de phase  $V_p = \frac{\omega}{k}$ ,
- la vitesse de groupe  $V_g = \frac{\partial \omega}{\partial k}$ ,
- le vecteur déplacement  $\vec{u}$  dans le repère  $(x_1, x_2, x_3)$ ,
- l'angle de flux d'énergie, qui définit la direction de propagation de l'énergie de l'onde,
- le coefficient de couplage électroacoustique  $K^2$ , qui exprime la capacité du matériau à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique :  $K^2 = \frac{(V_p)^2 - (V_p')^2}{(V_p)^2}$ ,  $V_p$  et  $V_p'$  étant les vitesses de phase avec et sans effet piézoélectrique.

### 1.2.3 Les différents types de plateforme de transduction à ondes acoustiques

Les propriétés piézoélectriques des matériaux permettent de transformer l'énergie électrique en énergie mécanique (et inversement) et donne la possibilité de générer des ondes acoustiques. L'application d'un potentiel électrique alternatif sur un réseau d'électrodes métalliques va permettre la génération, par effet piézoélectrique inverse, une onde dans le matériau. Sous certaines conditions de géométrie et selon la nature des matériaux, il est possible de générer différents types d'ondes :

- des ondes de volume (Bulk Acoustic Waves BAW),
- des ondes de surface (Surface Acoustic Waves SAW),
- des ondes de plaques résultant de la superposition d'ondes BAW et SAW,
- des ondes guidées.

#### 1.2.3.1 Sensibilité à l'effet de masse

Le développement d'un capteur chimique à ondes acoustiques nécessite la mise en œuvre d'une couche de reconnaissance des espèces cibles (couche sensible), déposée sur la surface libre du dispositif. La sorption des espèces agit sur les propriétés physico-chimiques de la couche sensible (variation de la masse volumique, de l'élasticité, de la conductivité...). Parmi ces différents effets, l'effet gravimétrique est souvent un mécanisme de perturbation prépondérant. Il est possible d'exprimer la sensibilité à l'effet de masse (ou sensibilité gravimétrique) par l'équation 1.13 :

$$S_{mv} = \frac{\Delta V}{V_0} \cdot \frac{1}{\Delta m_s} \quad \text{avec } \Delta V = V_{\Delta m_s} - V_0 \quad (1.13)$$

$V_0$  et  $V_{\Delta m_s}$  étant les vitesses de phase de l'onde acoustique, respectivement, avant et après modification de masse surfacique d'une valeur  $\Delta m_s$ .

La sélectivité de la reconnaissance est donnée par l'affinité de la couche sensible vis à vis de l'espèce cible. Toutefois, pour garantir la réversibilité du système (sorption, désorption), il est nécessaire d'établir des liaisons dont l'énergie est inférieure à celles des liaisons covalentes.

### 1.2.3.2 Onde de volume

Le dispositif à ondes acoustiques de volume, aussi connu sous le nom de microbalance à Quartz (QCM), est présenté sur la figure 1.8. Ce type de dispositif a permis à Sauerbrey, en 1959, de quantifier pour la première fois l'effet de masse [11]. Par la suite, la première application de détection d'une vapeur organique fut proposée par King en 1964 [12].

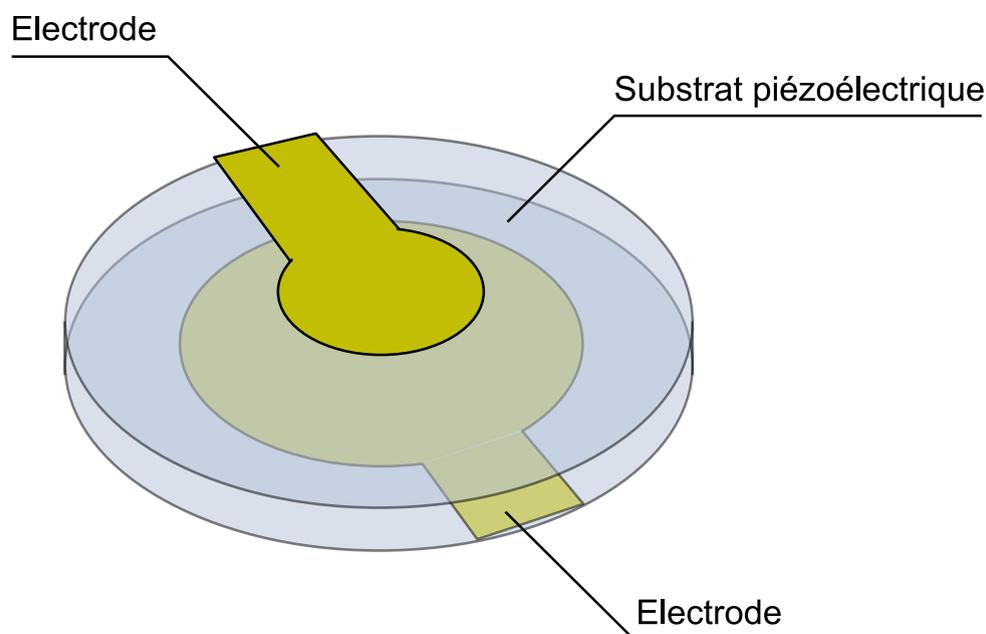


FIG. 1.8 – Résonateur à ondes de volume.

Le principe est de faire vibrer une lame d'un matériau piézoélectrique en appliquant un potentiel électrique alternatif sur des électrodes situées sur les deux faces du substrat piézoélectrique. Outre la coupe cristallographique et les propriétés du matériau qui définissent l'onde, les paramètres extérieurs tels que la température et la pression jouent un rôle important sur le comportement du capteur. Une équation établie par Sauerbrey permet de décrire l'effet de masse sur la fréquence de résonance d'un tel dispositif (équation 1.14) :

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{-2f_0 \Delta m_s}{\sqrt{\mu_q \rho_q}} = \frac{-2\Delta m_s}{\rho_q \lambda_0} \quad (1.14)$$

Les différents paramètres étant :

- $f_0$  : fréquence de résonance,
- $\Delta f$  : variation de fréquence due à l'effet de masse,
- $\mu_q$  : module de rigidité élastique transverse du Quartz,
- $\rho_q$  : masse volumique du Quartz,
- $m_s$  : masse surfacique,
- $\Delta m_s$  : variation de masse surfacique liée à l'effet de masse,
- $\lambda_0$  : longueur d'onde avec  $\lambda_0 = \frac{V_p}{f_0}$ ,  $V_p$  étant la vitesse de phase de l'onde de volume transverse ( $V_p = \sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}}$ ).

La sensibilité à l'effet de masse applicable à tous les dispositifs à ondes acoustiques, est définie par la variation de fréquence relative par rapport à la variation de masse surfacique (équation 1.15).

$$S_m^f = \frac{\Delta f}{f_0 \Delta m_s} \quad (1.15)$$

La sensibilité à l'effet de masse des dispositifs à ondes de volume est limitée par une fréquence de fonctionnement relative basse (quelques MHz). Améliorer la sensibilité gravimétrique conduit à augmenter la fréquence de fonctionnement en réduisant l'épaisseur du disque piézoélectrique. Cette diminution de l'épaisseur a pour conséquence directe de fragiliser les dispositifs BAW, les privant alors de leurs atouts majeurs : faible coût, facilité de fabrication et de mise en œuvre.

### 1.2.3.3 Structures planaires

Le principe de fonctionnement des structures planaires repose sur la génération d'ondes acoustiques au moyen de transducteurs interdigités métalliques. Il est possible de générer différents types d'ondes. Les plus connues sont les ondes de surface (Surface Acoustic Waves, SAW). La figure 1.9 décrit l'architecture d'un dispositif permettant la génération d'une onde de surface.

En 1965, R.M.White et F.W.Voltmer réalisent la première ligne à retard à ondes acoustiques de surface [13]. Par la suite, Wohltjen a conçu le premier détecteur de gaz basé sur un dispositif SAW [14]. Les travaux de Lord Rayleigh en 1887 ont permis de mettre en évidence, dans le cas d'un matériau isotrope, la polarisation elliptique (combinaison d'ondes à polarisation longitudinale et transverse verticale déphasées de  $\pi/2$ ) contenue dans le plan sagittal (plan comprenant la direction de propagation et la normale à la surface) (figure 1.10). Dans le cas d'un milieu anisotrope, le vecteur polarisation est constitué d'une troisième composante transverse horizontale. La polarisation elliptique se situe dans un plan incliné par rapport au plan sagittal.

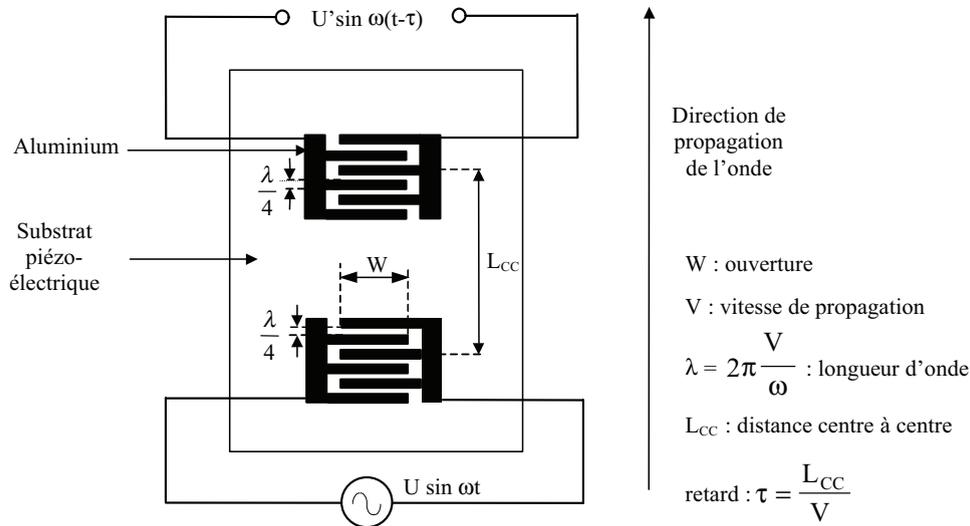


FIG. 1.9 – Principe et caractéristiques d'un dispositif à ondes de surface.

De tels dispositifs ont déjà montré leur intérêt dans la détection de gaz et c'est sur ce type de dispositif que l'activité "capteurs à ondes acoustiques" a débuté au laboratoire IMS avec la thèse de Dominique Rebière [1]. Les possibilités de détection de composés gazeux tels que le dioxyde de soufre ou les organophosphorés ont été démontrées. Une des limitations de ces dispositifs est liée au fonctionnement en milieu liquide. Du fait de la composante verticale, une partie de l'énergie de l'onde acoustique est "rayonnée" dans le liquide adjacent et entraîne une augmentation importante des pertes d'insertion.

Les applications en milieu liquide se sont alors orientées vers des dispositifs à ondes acoustiques sans composante verticale (figure 1.10) :

- les ondes de surface transverses (Shear Transverse Wave, STW) et ondes de Bleustein-Gulyaev (Shear Horizontal SAW, SH-SAW) qui présentent une polarisation transverse horizontale,
- les ondes SH-APM (Shear Horizontal Acoustic Plate Mode) qui présentent une polarisation transverse horizontale résultant de la superposition d'ondes de volumes incidentes et réfléchies entre deux surfaces parallèles et donnant lieu à des modes stationnaires [2],
- les ondes de Love ou ondes de surface transverses horizontales guidées (Guided SH-SAW). Ce mode de propagation repose sur une onde de polarisation transverse horizontale confinée dans une couche dite guidante. L'existence de ce mode nécessite que la vitesse de l'onde de volume transverse horizontale dans la couche guidante soit inférieure à celle de l'onde dans le substrat [3].

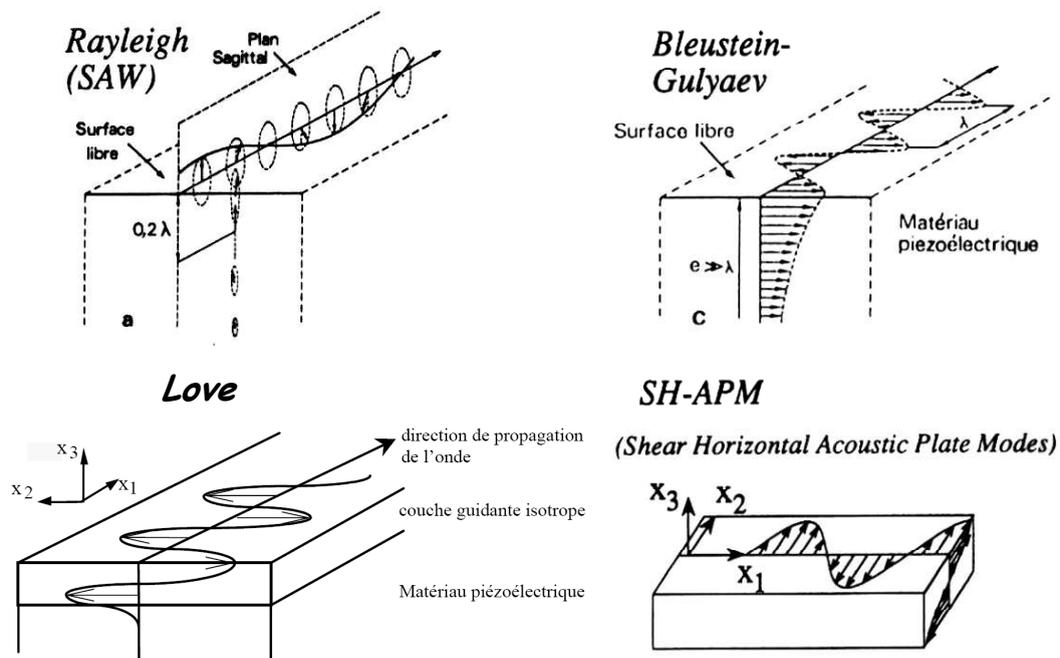


FIG. 1.10 – Vues schématiques de différents types de propagation d'ondes acoustiques dans un matériau piézoélectrique [7].

## 1.3 Étude des matériaux adaptés à l'ambiance haute température

### 1.3.1 Substrat piézoélectrique

#### 1.3.1.1 Le Quartz $\alpha$

Constituant 12% de la masse de la lithosphère, le Quartz est le minéral le plus commun, composé de dioxyde de silicium de formule  $SiO_2$  (silice). Il se présente soit sous la forme de grands cristaux incolores, colorés ou fumés, soit sous la forme de cristaux microscopiques d'aspect translucide. Il est fabriqué industriellement par la méthode de Czochralski [15].

La structure cristalline est de type trigonal 32. Le Quartz  $\alpha$  cristallise dans le système rhomboédrique entre  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $573\text{ }^{\circ}\text{C}$  et le Quartz  $\beta$  dans le système hexagonal entre  $573\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $870\text{ }^{\circ}\text{C}$  à la pression atmosphérique normale. À  $573\text{ }^{\circ}\text{C}$ , le Quartz  $\alpha$  (forme basse température) se transforme en Quartz  $\beta$  (forme allotropique à haute température). Contrairement à la phase  $\alpha$ , la phase  $\beta$  n'est que faiblement piézoélectrique [16].

Les constantes élastiques lient la contrainte (appliquée au matériau) à la déformation qui en résulte (voir section 1.2.2). La permittivité relative, quantifiée par les constantes diélectriques, est le rapport de la permittivité du matériau sur celle du vide. Elle décrit la polarisation d'un milieu donné, due à l'application d'un champ électrique.

Dans le cadre des capteurs acoustiques, des matériaux ayant des fortes constantes diélectriques sont recherchés pour avoir un fort couplage électromécanique et donc un transfert maximal de l'énergie électrique appliquée en énergie mécanique. Les constantes de rigidité élastique ( $C_{ij}$  en  $10^{11} N.m^{-2}$ ), diélectriques ( $\epsilon_{ij}$  en  $F.m^{-1}$ ) et piézoélectriques ( $e_{ij}$  en  $C.m^{-2}$ ) que nous utiliserons comme valeurs de référence, et présentées dans le tableau 1.1 sont issues des travaux de R.W. Ward [16].

R .W. Ward	T = 25° C	Coefficients de température	
		Ordre1 (*10 <sup>6</sup> )	Ordre2 (*10 <sup>9</sup> )
Constantes élastiques (10 <sup>11</sup> N/m <sup>2</sup> )			
C11	0.867	-48.5	-70
C12	0.07	-3000	-1260
C13	0.119	-550	-750
C14	-0.179	101	-590
C33	1.07	-160	-250
C44	0.579	-177	-216
C66	0.3985	178	21
Constantes piézoélectriques (C/m <sup>2</sup> )			
e11	0.171		
e14	-0.0406		
Constantes diélectriques relatives			
$\epsilon_{11}$	3.92	28	
$\epsilon_{33}$	4.1	39	
Constantes d'expansion thermique (l° C)			
$\alpha_{11}$		13.71	6.5
$\alpha_{33}$		7.48	2.9
Densité (kg/m <sup>3</sup> )	2650	-34.92	-15.9

TAB. 1.1 – Constantes du Quartz par [16].

### 1.3.1.2 Les céramiques piézoélectriques

Les céramiques à structure type Perovskite offrent d'intéressantes propriétés de par leurs forts coefficients piézoélectriques et leurs faibles pertes diélectriques. Il est à noter que pour une température supérieure à la température de Curie ( $T_c$ ), le matériau perd ses propriétés piézoélectriques.

En s'appuyant uniquement sur la Température de Curie, il semble que seul le niobate de lithium  $LiNbO_3$  puisse convenir, mais une transition de phase intervient aux alentours de  $470\text{ }^\circ\text{C}$ . La plage de fonctionnement en température souhaitée pour notre application se situe aux alentours de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , ce qui nous amène à éliminer ce matériau. Le tableau 1.2 ci-après présente quelques céramiques parmi les plus citées pour leurs propriétés électriques [17].

Material	Structure	Curie point $T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	Dielectric Permittivity ( $\epsilon_r$ )	Piezoelectric strain constant ( $10^{-12}\text{ C/N}$ )		Piezoelectric voltage constant ( $10^{-3}\text{ Vm/N}$ )		Electromechanical coupling	
				$d_{33}$	$d_{15}$	$g_{33}$	$g_{15}$	$k_{33}$	$k_{15}$
Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> [1]	Perovskite (MPB)	190	3400	593	741	20	27	0.75	0.68
DoD Type VI	Perovskite (MPB)	330	1800	417	584	25	41	0.73	0.77
DoD Type II [8, 16]									
(BaPb)Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (BPN) [9]	Tungsten bronze	400	300	85	100	32	46	0.30	—
PbTiO <sub>3</sub> (PT) [10, 11]	Perovskite	470	190	56	68	33	32	0.45	—
Na <sub>0.5</sub> Bi <sub>4.5</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub> (NBT) [12]	Bismuth Layer	~600	140	18		15		0.15	—
LiNbO <sub>3</sub> (LN) [13]	Corundum	1150	25	6	69	23	91	0.23	0.60
SiO <sub>2</sub> [14]	$\alpha$ -Quartz	N/A	4.5	2( $d_{11}$ )		50			

TAB. 1.2 – Propriétés électriques de céramiques piézoélectriques hautes températures, de type Perovskite, à  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$  [17].

D'autres travaux sur des céramiques du type métaniobate de plomb  $PbNb_2O_6$  ([18]) ont été conduits. Néanmoins, les  $T_c$  ne sont pas suffisantes et on peut aussi ajouter que la politique environnementale actuelle limite au maximum l'utilisation d'éléments polluants comme le plomb. Des céramiques à base de Bismuth (Bi) présentent des coefficients piézoélectriques forts ( $40\text{ pC.N}^{-1}$ ) et des températures de Curie suffisamment hautes pour l'application désirée (de l'ordre de  $780\text{ }^\circ\text{C}$ ) (figure 1.11).

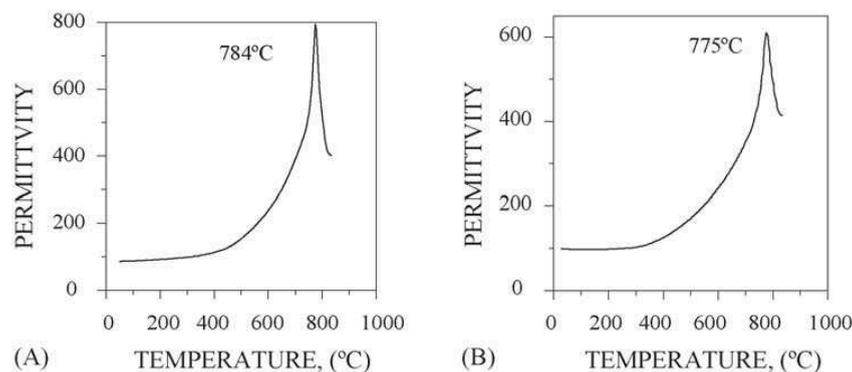


FIG. 1.11 – Courbes de permittivité en fonction de la température pour les céramiques  $CaBi_4Ti_4O_{15}$  et  $Ca_2Bi_4Ti_5O_{18}$  [19].

La synthèse de ces céramiques demande un travail important et elles n'ont pas encore été entièrement caractérisées. De plus, ces matériaux n'existent pas sous forme de "wafers". Par contre, pour répondre à cet environnement haute température, le "Phosphate de gallium" et la famille des "Langasites" sont commercialisés sous forme de wafers avec des tailles standards et des coupes cristallographiques personnalisables en fonction de l'utilisation désirée. Ces matériaux font l'objet du paragraphe suivant.

### 1.3.1.3 Les matériaux isotypes du Quartz

Une piste explorée dès les années 1970 est celle des matériaux isotypes du Quartz, c'est-à-dire des matériaux de structure cristalline identique mais dans lesquels le silicium est substitué dans le réseau cristallin. L'un des premiers matériaux étudiés fut la Berlinite ou Phosphate d'Aluminium  $AlPO_4$ . Obtenue par synthèse hydrothermale, comme le Quartz, la Berlinite n'a pas eu de débouché industriel malgré une amélioration notable du couplage électromécanique et l'existence de coupes cristallines compensées vis-à-vis des effets de température. Quelques années après, la Berlinite a ouvert la voie au Phosphate de Gallium ( $GaPO_4$ ) dont nous parlerons plus loin.

Une autre piste, explorée en Russie, et dont les résultats n'ont été connus en Europe que depuis quelques années, est celle de l'oxyde mixte de lanthane, de Gallium et silicium, appelé selon une terminologie russe "Langasite" (LGS) de formule  $La_3Ga_5SiO_{14}$ . Le grand intérêt des matériaux de type LGS est d'offrir une amélioration d'un facteur 2 à 3 du couplage électromécanique par rapport au Quartz et des coupes compensées en température existent pour les ondes de volume et de surface. De plus, le cristal garde ses propriétés piézoélectriques jusqu'à 1200 °C, une vraie "révolution" par rapport à la limite du Quartz (573 °C). Nous allons voir, à présent, quelques caractéristiques de ces matériaux.

**Le Phosphate de Gallium** : Grâce à son excellente stabilité thermique jusqu'à 950 °C (transition de phase irréversible de type cristobalite), un coefficient de couplage électromécanique environ deux fois plus grand que celui du Quartz (pour certaines coupes) et de faibles pertes acoustiques, le Phosphate de Gallium offre un large champ d'application dans le domaine des dispositifs acoustiques, en particulier à température élevée. Durant les dernières années, de nombreuses expériences théoriques et expérimentales ont été menées sur les propriétés de ce matériau pour des applications BAW et SAW. Les données relatives aux constantes élastiques, piézoélectriques, diélectriques sont répertoriées dans le tableau 1.3.

P. DAVULIS et P. KREML	T = 25° C	Coefficients de température	
		Ordre1 (*10 <sup>6</sup> )	Ordre2 (*10 <sup>9</sup> )
Constantes élastiques (10 <sup>11</sup> N/m <sup>2</sup> )			
C11	0.6658	-0.63	-0.88
C12	0.2181	-3.35	1.56
C13	0.2487	-1.83	-1.05
C14	0.0391	8.25	-20
C33	1.0213	-1.35	-0.84
C44	0.3766	-0.62	3.2
C66	0.2238	0.69	-2.07
Constantes piézoélectriques (C/m <sup>2</sup> )			
e11	0.207		
e14	-0.101		
Constantes diélectriques relatives			
ε11	5.154		
ε33	5.818		
Constantes d'expansion thermique (° C)			
α11		12.8	10.6
α33		3.7	5
Densité (kg/m <sup>3</sup> )		3571	

TAB. 1.3 – Constantes élastiques, piézoélectriques et diélectriques du matériau  $GaPO_4$  selon [20, 21].

Les constantes de ce matériau sont du même ordre de grandeur que celles du Quartz avec une piézoélectricité et une permittivité plus élevées. Le couplage électromécanique plus important constitue un avantage non négligeable dans le cadre des dispositifs à ondes acoustiques puisque l'énergie de l'onde générée est plus importante (au niveau de la propagation des ondes).

Les caractéristiques de compensation en température, présentées sur la figure 1.12, montrent qu'avec une coupe de type Y-10.9 °, la température de compensation est voisine de 520°C [22].

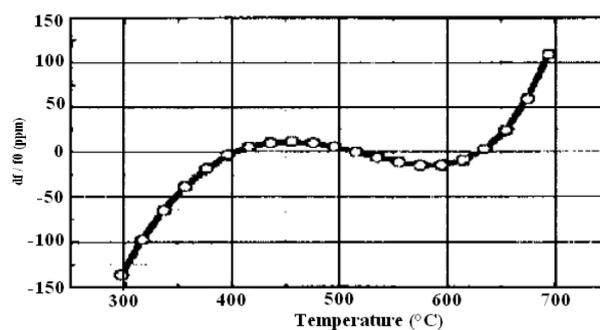


FIG. 1.12 – Courbe de compensation d'une onde de surface en fonction de la température pour un substrat  $GaPO_4$  de coupe Y-10.9 ° [22].

D'autres expériences furent conduites sur les coupes  $Y+11.1^\circ$  et  $Y+\mu^\circ$  [23]. Les courbes relatant l'évolution de la vitesse de phase de l'onde de surface ainsi que l'évolution des coefficients de fréquence en température sont présentées sur les figures 1.13 et 1.14. A partir de ces données, il est possible d'affiner la coupe du substrat piézoélectrique pour obtenir un dispositif compensé à la température de fonctionnement.

De plus, les coefficients notés T1 (voir figures 1.13 et 1.14) permettent d'exprimer la variation de fréquence du système pour une température T donnée. Ainsi, il est possible de découpler l'influence de la température sur la réponse du capteur.

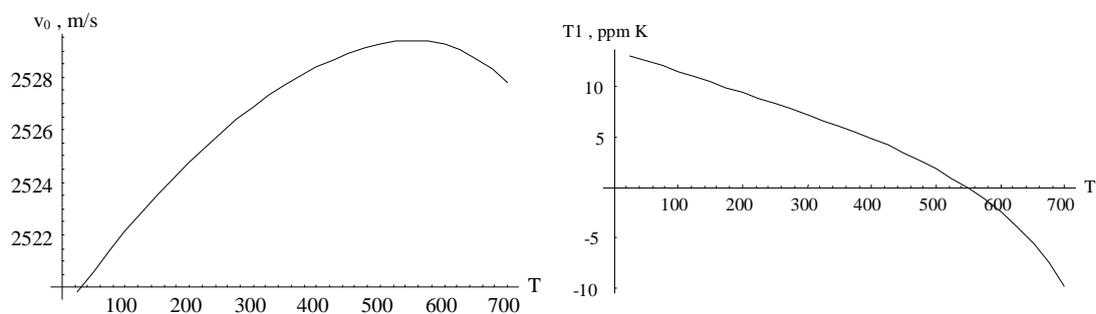


FIG. 1.13 – Vitesse de l'onde de surface (gauche) et coefficient de fréquence (droite) en fonction de la température, pour un SAW sur substrat de  $GaPO_4$  de coupe  $Y+11^\circ$  [23].

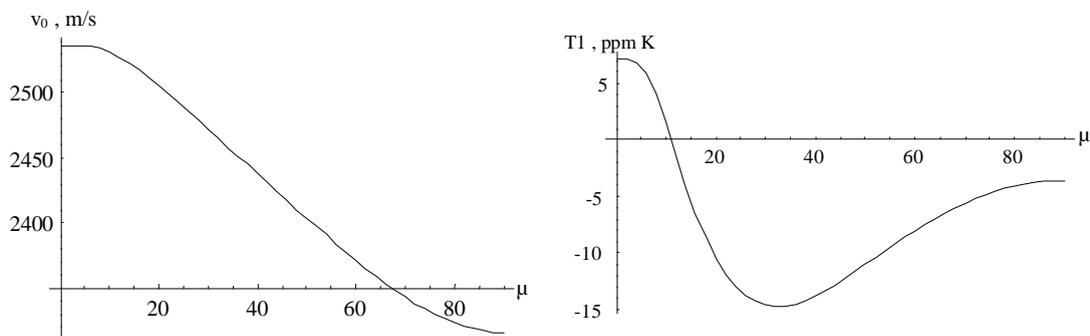


FIG. 1.14 – Vitesse de l'onde de surface (gauche) et coefficient de fréquence (droite) en fonction de  $\mu$ , pour un SAW sur substrat de  $GaPO_4$  de coupe  $Y+\mu^\circ$  à  $T=700^\circ C$  [23].

Les travaux de H. Thanner et al., [24], montrent qu'il est possible d'opérer une "désorption thermique" (1.15). Cette expérience est réalisée sur un dispositif à ondes de volume de type QCM sur substrat  $GaPO_4$  dont les caractéristiques sont : coupe Y+11 °, diamètre 10 mm, fréquence de fonctionnement de 5.4 kHz et électrodes de Platine.

Après "contamination" du résonateur par les particules, les variations de fréquence de résonance sont suivies en fonction de la température au sein de la chambre de test jusqu'à 650 °C. La figure 1.15 montre bien une variation de fréquence entre la zone où le cristal est porté jusqu'à 650 °C et celle où il est de nouveau à température ambiante.

La variation de fréquence totale est de 4.2 kHz, correspondant à la perte de masse par nettoyage. L'allure des courbes ascendantes et descendantes sont proches et se rejoignent à environ 600 °C, température où le nettoyage du cristal semble complet.

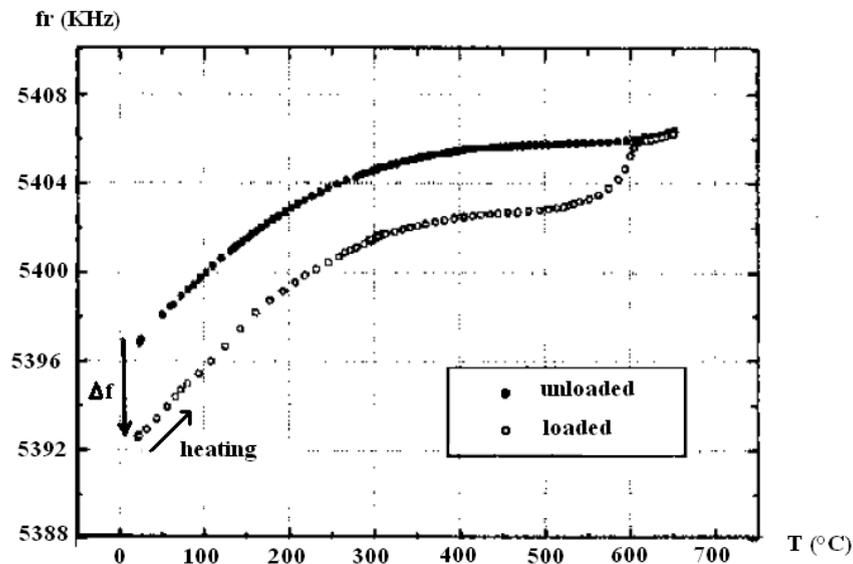


FIG. 1.15 – Suivi de la fréquence de fonctionnement d'un QCM sur substrat  $GaPO_4$  en fonction de la température [24].

Les graphiques isovaleurs (vitesse de phase, coefficient de couplage, coefficients de température et angle de flux d'énergie) de la figure 1.16 résument différents paramètres du  $GaPO_4$  en fonction de la coupe ( $0, \theta, \psi$ ). Hormis la coupe ( $0^\circ, 101^\circ, 0^\circ$ ) précédemment citée, il est fait référence d'une coupe ( $0^\circ, 54.5^\circ, 0^\circ$ ) ayant un angle de flux d'énergie nul, un coefficient de couplage électromécanique de 0.3 % (celui du Quartz en coupe ST est de 0.1 %) et un coefficient de fréquence en température (TCF) proche de zéro à 25 °C [25]. Le TCF exprime la variation de la fréquence de fonctionnement du capteur par degré Celsius.

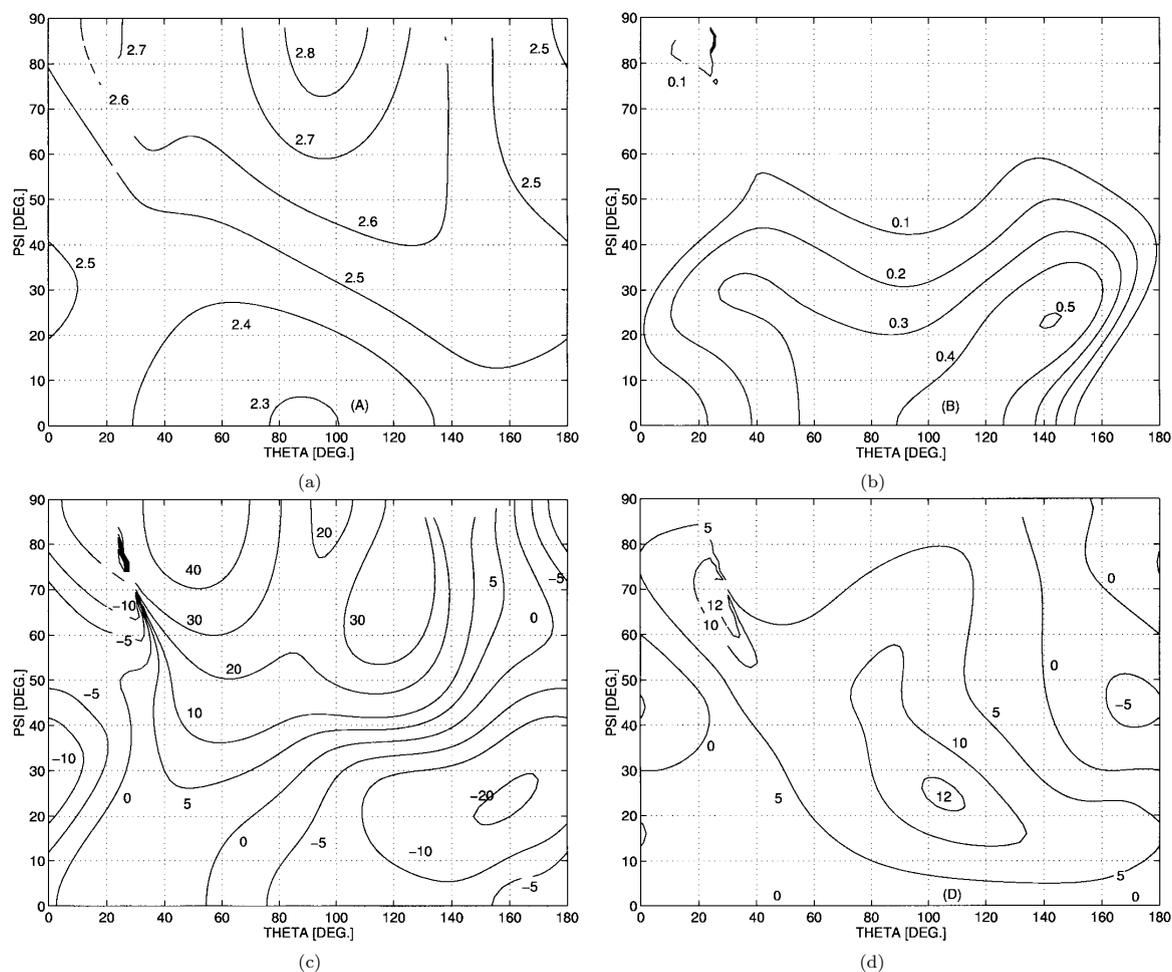


FIG. 1.16 – Vitesses de phase en  $km.s^{-1}$  (a), coefficient de couplage électromécanique en % (b), coefficient de température en  $ppm.^{\circ}C^{-1}$  (c), et angle de flux d'énergie en  $^{\circ}$  (d) pour des SAW sur substrat  $GaPO_4$  à  $T=25^{\circ}C$  [25].

L'angle de flux d'énergie exprime l'écart entre la direction de propagation de l'onde de surface et la direction de propagation de l'énergie de cette onde. L'idéal étant d'avoir un angle de flux d'énergie le plus proche de zéro pour transmettre un maximum d'énergie de surface au transducteur de sortie. Le Phosphate de Gallium présente donc de nombreux avantages quant à la conception de dispositifs acoustiques performants pour des environnements "haute température".

**Le Langasite** : La famille des "Langasites" comprend le Langasite (LGS  $La_3Ga_5SiO_{14}$ ), le Langatate (LGT  $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$ ) et le Langanite (LGN  $La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$ ) dont les principales caractéristiques sont présentées sur les figures 1.17 et 1.18.

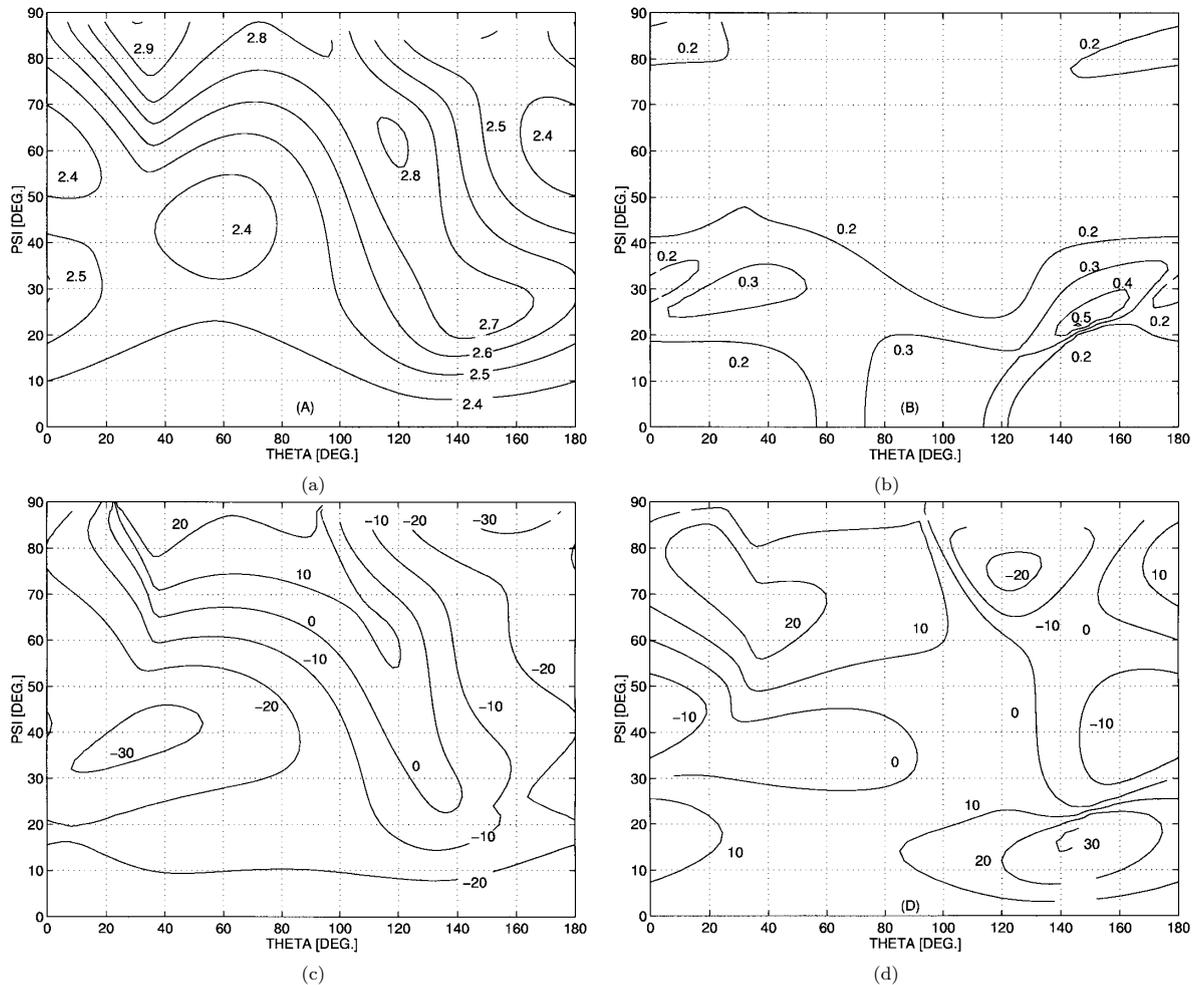


FIG. 1.17 – Vitesses de phase en  $km.s^{-1}$  (a), coefficient de couplage électromécanique en % (b), coefficient de température en  $ppm.^{\circ}C^{-1}$  (c), et angle de flux d'énergie en  $^{\circ}$  (d) pour des SAW sur substrat LGS à  $T=25^{\circ}C$  [25].

L'équipe de M. Pereira Da Cunha a effectué de nombreux tests de caractérisation et de simulation de ces matériaux afin de trouver les meilleurs compromis entre les coupes et les applications visées [25, 26, 27]. Cette famille de matériaux présente de nombreux avantages par rapport au Quartz pour les ondes acoustiques :

- un couplage électromécanique jusqu'à 6 fois supérieur,
- des coupes compensées en température et un angle de flux d'énergie nul,
- pas de transition de phase jusqu'au point de fusion à  $1470^{\circ}C$ .

Ces propriétés en font des matériaux appropriés et très attractifs pour réaliser des dispositifs BAW et SAW adaptés aux hautes températures.

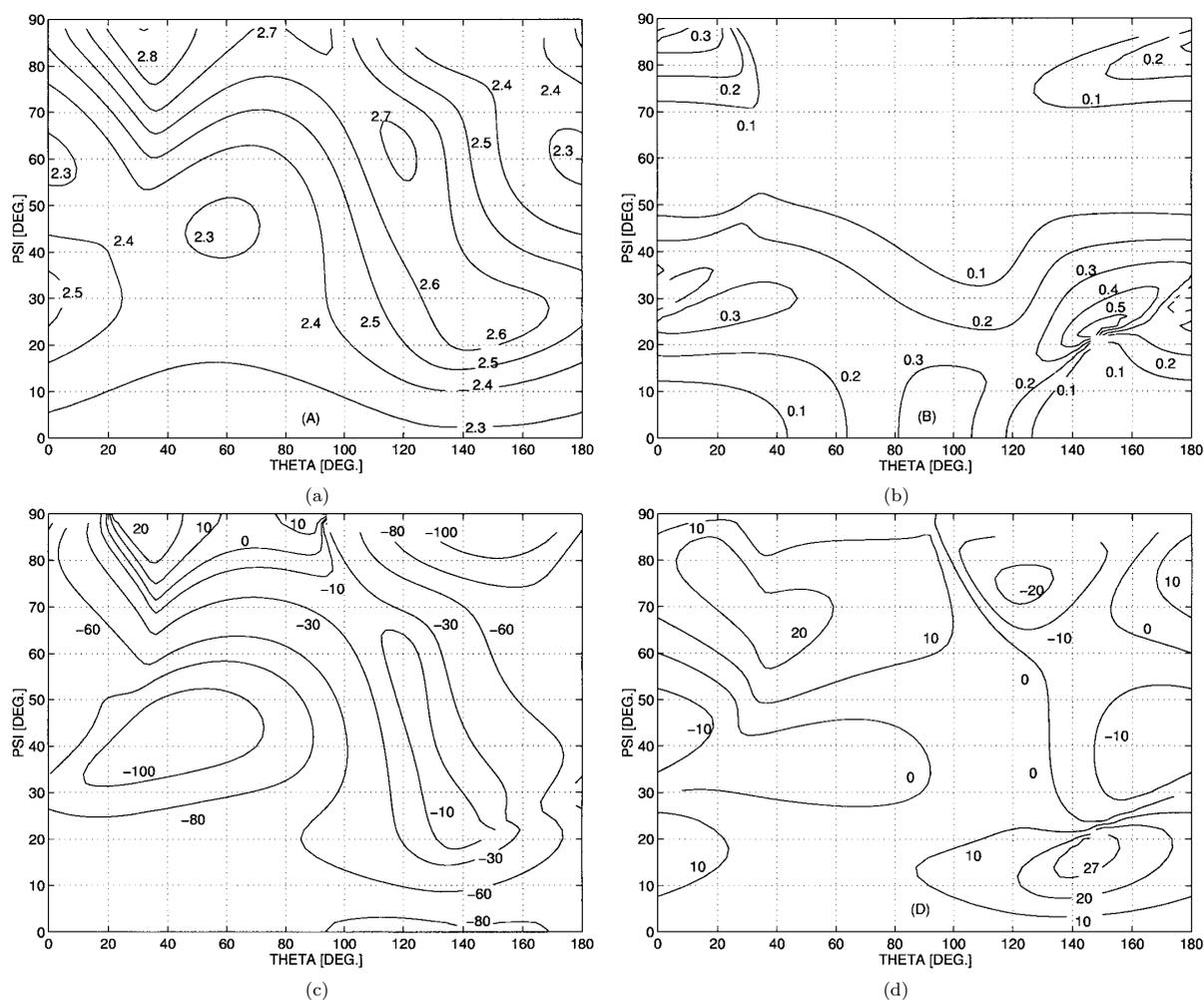


FIG. 1.18 – Vitesses de phase en  $km.s^{-1}$  (a), coefficient de couplage électromécanique en % (b), coefficient de température en  $ppm.^{\circ}C^{-1}$  (c), et angle de flux d'énergie en  $^{\circ}$  (d) pour des SAW sur substrat LGN à  $T=25^{\circ}C$  [25].

Le tableau 1.4 répertorie les différentes constantes élastiques, piézoélectriques et diélectriques pour les matériaux Langasites (les colonnes RT, TC1 et TC2, représentent respectivement, les coefficients à la température de référence T, les coefficients de température au premier et au second ordre).

D'autres publications ([28, 29]) font état de coefficients sensiblement différents (tableau 1.5). Les données sur les constantes élastiques, piézoélectriques et diélectriques ainsi que leurs coefficients de température respectifs diffèrent selon les publications et vraisemblablement selon la provenance du matériau.

Ref. Temp = 25 °C	LGT			LGN			LGS		
	RT (*10 <sup>10</sup> )	TC1 (*10 <sup>6</sup> )	TC2 (*10 <sup>9</sup> )	RT (*10 <sup>10</sup> )	TC1 (*10 <sup>6</sup> )	TC2 (*10 <sup>9</sup> )	RT (*10 <sup>10</sup> )	TC1 (*10 <sup>6</sup> )	TC2 (*10 <sup>9</sup> )
C11 (N/m)	18.852	-78.239	-273.644	19.299	-56.335	-5.745	18.849	-43.908	-8.183
C66 (N/m)	4.032	-43.633	-901.446	4.116	15.247	-176.812	4.221	-22.432	-64.402
C33 (N/m)	26.180	-102.255	-107.715	26.465	-114.656	90.724	26.168	-91.904	-491.305
C44 (N/m)	5.110	21.653	-11.987	4.956	-14.137	-379.544	5.371	-44.046	127.130
C14 (N/m)	1.351	-359.568	1604.810	1.485	-478.918	-1943.861	1.415	-309.099	261.107
C13 (N/m)	10.336	-111.390	-557.682	10.225	-31.269	947.985	9.688	-61.952	-1446.007
Expansion-Y	0.000	6.087	4.736	0.000	6.673	-4.135	0.000	5.630	5.979
Expansion-Z	0.000	3.827	5.030	0.000	5.060	0.000	0.000	4.079	4.577
Density (kg/m <sup>3</sup> )	6150.400	-16.016	-14.502	6028.900	-18.410	9.010	5739.200	-15.340	-13.460
Piezo e11 (C/m <sup>2</sup> )	-0.456	-22.800	-981.000	-0.452	99.300	456.000	-0.402	329.000	199.000
Piezo e14 (C/m <sup>2</sup> )	0.094	1587.000	2293.000	0.061	2306.000	5053.000	0.130	-342.000	2287.000
Relative ε11	18.271	-65.480	-35.960	20.089	171.400	-58.000	19.620	322.900	-1073.000
Relative ε33	78.950	-1417.000	-16.100	79.335	-1596.000	2935.000	49.410	-737.100	543.900

TAB. 1.4 – Constantes des matériaux LGT, LGN, LGS à température ambiante selon [27].

A. BUNGO	T = 25° C	Coefficients de température	
		Ordre1 (*10 <sup>6</sup> )	Ordre2 (*10 <sup>9</sup> )
Constantes élastiques (10 <sup>11</sup> N/m <sup>2</sup> )			
C11	1.889	-57.54	-82.65
C12	1.042	-98.15	-51.83
C13	1.015	-81.61	-68.1
C14	0.144	-307.5	95.34
C33	2.683	-104	-89.61
C44	0.533	-57.39	-130.5
C66	0.423	-7.576	-119.4
Constantes piézoélectriques (C/m <sup>2</sup> )			
e11	-0.437	469.8	-428.5
e14	0.103	-713.8	1594
Constantes diélectriques relatives			
ε11	19.05	134.5	118
ε33	51.81	-787	658.6
Constantes d'expansion thermique (1/° C)			
α11		5.046	1.488
α33		3.455	2.169
Densité (kg/m <sup>3</sup> )	5764	-15.34	-13.46

TAB. 1.5 – Constantes du LGS à température ambiante selon Bungo et al. [28].

Après une étude bibliographique sur le LGS, nous avons pu extraire les valeurs des publications de Malocha et al. [27], Bungo et al. [28] ainsi que Sakharov et al. [29]. Dans la littérature, il est dit que la méthode de tirage permettant de fabriquer le LGS n'est pas aussi performante que pour le Quartz, entraînant ainsi la présence d'hétérogénéités dans les wafers de LGS. Les variations de vitesse sur une coupe donnée sont faibles, de l'ordre de la centaine de ppm selon [30, 31]. Néanmoins, il semblerait que la reproductibilité des wafers puisse être affectée.

Quelques coupes cristallographiques intéressantes sont mises en avant dans diverses publications pour des capteurs SAW en Langasite. Les plus fréquemment utilisées sont :  $(0^\circ, 138.5^\circ, 26.6^\circ)$  d'après [32] et  $(0^\circ, 140^\circ, 25^\circ)$  selon [25]. Elles correspondent à la région où les TCF et angles de flux d'énergie sont les plus proches de zéro dans les graphes de données du LGS présentés sur la figure 1.17.

Tous les matériaux piézoélectriques que nous avons vus dans cette partie peuvent être utilisés pour la réalisation de dispositif SAW dans un environnement haute température. Néanmoins, les céramiques ont été écartées à cause de leurs températures de Curie trop basses. Le Phosphate de Gallium ainsi que le Langasite conviennent tous les deux à notre application, mais pour des raisons de coût et de facilité d'approvisionnement, nous avons choisi le LGS avec une coupe  $(0^\circ, 140^\circ, 25^\circ)$  qui possède un angle de flux d'énergie quasi-nul et un coefficient de couplage 3 fois plus important que celui de la coupe ST du Quartz.

### 1.3.2 Métallisations

Dans le procédé développé en collaboration avec nos collègues de la Centrale Technologique du LAAS-CNRS, les métallisations Ti-Au utilisées (avec une couche d'accroche en Titane et une métallisation en Or) ne peuvent supporter des températures de fonctionnement supérieures à  $250^\circ\text{C}$ . Cela se traduit par une migration des atomes de Titane à travers l'Or et une oxydation du Titane en surface. Il en résulte une perte de cohésion mécanique et souvent une délamination de la métallisation à haute température. Nous avons cherché des métallisations en accord avec le cahier des charges. Les priorités relatives à la métallisation sont les suivantes :

- bonne tenue en température,
- bonne adhérence de la couche métallique sur le substrat,
- résistance à l'oxydation,
- faible résistivité,
- dilatation similaire du substrat et du métal.

D'après la littérature [23, 33, 34], les dépôts métalliques en Platine offrent les meilleurs compromis (avec couche adhésive facultative en Titane ou Zircon). Le tableau 1.6 présente quelques matériaux utilisables comme électrodes pour des applications haute température. Des tests ont été réalisés avec la métallisation suivante : couche d'accroche de 6 nm de Titane et 50 nm de Platine sur différents substrats piézoélectriques pour une application SAW [34]. Le phénomène de migration du Titane dépend de la métallisation qui lui est associée, dans le cas du Platine, il semblerait que la migration apparaisse à environ  $450^\circ\text{C}$ .

Composition des électrodes	Température de fusion (°C)	Résistance spécifique ( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )	
Métaux	Al	660	2.69
	Cu	1083	1.67
	Au	1063	2.3
	Rh	1960	4.7
	Pt	1769	10.6
	Ir	2443	5.3
	W	3380	5.5
Alliages	CuAl (95.5/4.5)	350	11.2
	NiCr (80/20)	1150	110
	PtIr (90/10)	1800	23.6
Electrodes céramiques	CoSi <sub>2</sub>	1326	16.5
	TiN	2950	24
	WC	2800	5.6

TAB. 1.6 – Propriétés de quelques métallisations pour applications haute température [34].

La figure 1.19 montre la courbe expérimentale de gain  $S_{21}$  d'un dispositif SAW en LGS avec métallisation Ti-Pt à différentes températures. A 1000 °C, on voit une chute des pertes du dispositif, certainement due à une dégradation de la métallisation. Néanmoins, les résultats présentés montrent que cette métallisation peut fonctionner jusqu'à 1000 °C.

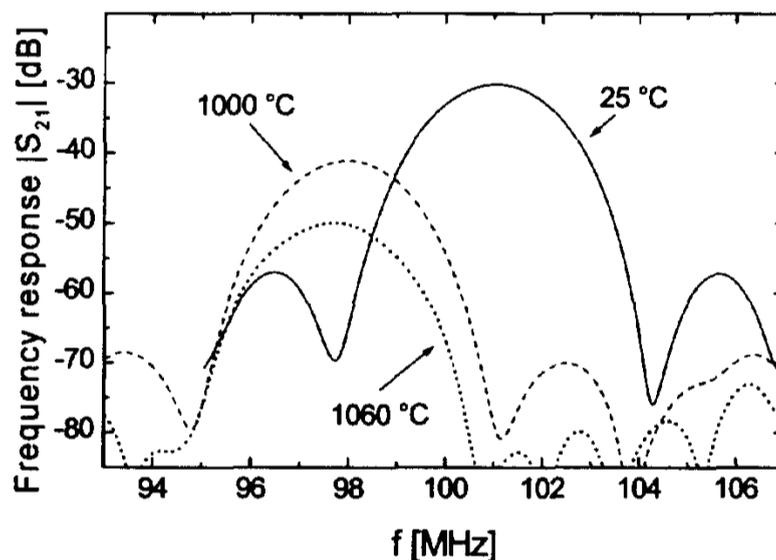


FIG. 1.19 – Courbe de gain  $S_{21}$  d'une ligne à retard LGS coupe XY à 25 °C, 1000 °C et 1060 °C [34].

## Conclusion

Ce chapitre a présenté une vue globale de la recherche et des capteurs dans le domaine de la détection de composés gazeux. Dans le contexte de ce projet, visant la conception d'un capteur de gaz/particules pour une application en échappement, nous avons choisi les dispositifs à ondes acoustiques de surface pour leur grande sensibilité.

Le substrat de Quartz ne pouvant supporter des températures supérieures à 450 °C, le Langasite (LGS) a été choisi. Il présente un fort couplage électromécanique, des coupes cristallographiques compensées en température et une tenue en température (pas de transition de phase jusqu'à son point de fusion à 1470 °C). Plusieurs dispositifs acoustiques ont été testés en environnement haute température, avec différentes métallisations, et le Platine semble être le plus approprié pour notre application.-

# Chapitre 2

## Plateforme acoustique pour environnement sévère

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Caractérisation des dispositifs acoustiques . . . . .</b>	<b>48</b>
2.1.1	Procédé de fabrication des dispositifs SAW . . . . .	48
2.1.2	Géométrie d'origine sur substrat de Quartz et Langasite . . . . .	50
2.1.3	Nouvelle géométrie sur substrat de Langasite . . . . .	62
<b>2.2</b>	<b>Plateforme haute température . . . . .</b>	<b>67</b>
2.2.1	Support alumine et résistance chauffante . . . . .	67
2.2.2	Simulation par éléments finis de la structure céramique . . . . .	72
2.2.3	Cellule inox et connectique . . . . .	75

---

## Introduction

Le chapitre qui va suivre exposera les différents aspects mêlant les dispositifs acoustiques et l'environnement sévère d'une conduite d'échappement dans lequel ils devront fonctionner. Nous verrons donc, dans un premier temps, les limitations des dispositifs SAW sur substrat de Quartz puis la conception d'un nouveau dispositif à ondes de surface sur substrat Langasite apte à fonctionner dans un tel environnement. L'ensemble des réalisations technologiques des lignes à retard est faite dans le cadre du Réseau Technologique de Base (RTB) du CNRS-LAAS Toulouse. Des résultats de caractérisation effectués sous analyseur de réseau seront apportés afin de comparer les dispositifs SAW d'origine et ceux réalisés. Enfin, la conception d'une plateforme d'accueil du dispositif acoustique, spécifiquement développée pour une application haute température, sera présentée. L'architecture, les matériaux et les procédés de réalisations qui lui sont associés seront explicités.

## 2.1 Caractérisation des dispositifs acoustiques

### 2.1.1 Procédé de fabrication des dispositifs SAW

Le procédé de réalisation des dispositifs à ondes acoustiques de surface repose sur le principe de la photolithographie, et plus précisément sur le procédé de "lift-off", décrit par les étapes suivantes (figure 2.1) :

1. nettoyage du substrat ( $H_2SO_4$ ,  $H_2O_2$  puis  $H_2O$ ),
2. plasma oxygène puissance 400 W pendant 30 min,
3. déshydratation en étuve 200 °C pendant 20 min,
4. traitement au HMDS (hexaméthylchlorosilane) à 150 °C (pour favoriser l'adhésion de la résine sur le substrat),
5. dépôt de 3  $\mu m$  de résine photosensible AZ 5214 (Clariant) sur le substrat par spin coating (vitesse 1000 rpm, accélération 5000 rpm.s<sup>-1</sup> et temps d'enduction de 30 secondes),
6. insolation sous UV 365 nm,
7. développement chimique par trempage dans un bain de développeur,
8. rinçage,
9. dépôt de la métallisation par effet Joule,
10. rinçage sous  $H_2O$  désionisée et découpe.
11. "lift-off" de la résine restante,

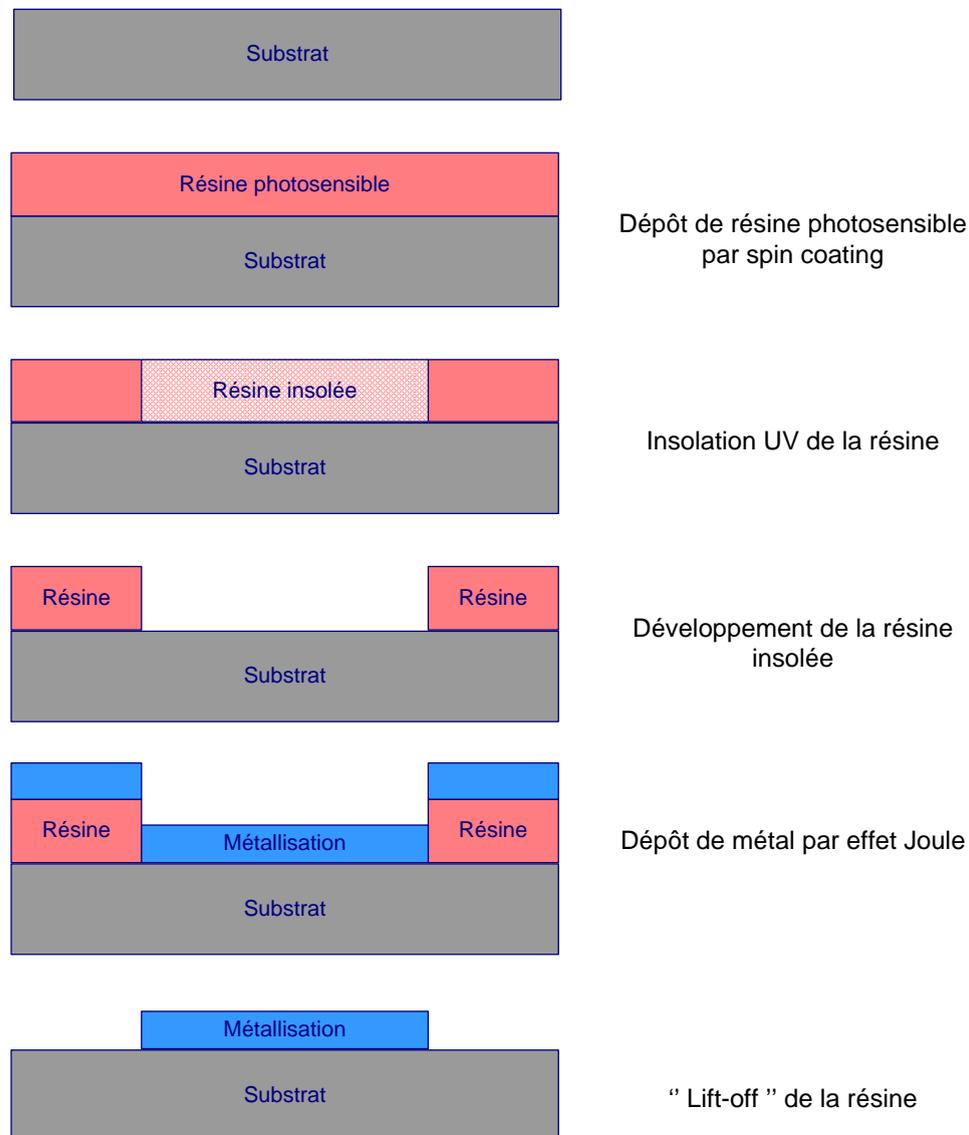


FIG. 2.1 – Procédé de photolithographie "lift-off".

La géométrie des dispositifs SAW, utilisée au début de l'étude, est donnée sur la figure 2.2. Chaque transducteur est composé de 44 paires de doigts avec une configuration "doubles doigts" permettant de limiter le phénomène de triple écho et d'éliminer les harmoniques paires ( $f = 2n.f_0$ ,  $n = 1..∞$ , [35]). La périodicité spatiale des transducteurs ou longueur d'onde ( $\lambda$ ) est de  $32 \mu m$ , chacune des électrodes faisant  $\lambda/8$  (soit  $4 \mu m$ ) de large. La distance centre à centre (Lcc) est de  $260 \lambda$  et l'ouverture (W) est de  $80 \lambda$ .

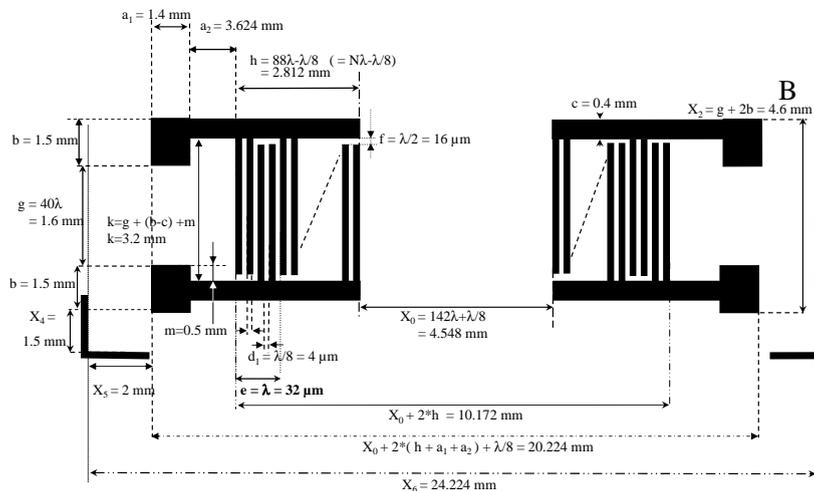


FIG. 2.2 – Plan de la géométrie d'origine des dispositifs SAW  $32 \mu\text{m}$ .

## 2.1.2 Géométrie d'origine sur substrat de Quartz et Langasite

### 2.1.2.1 Dispositifs sur substrat Quartz

Le Quartz étant le substrat le plus utilisé et le mieux caractérisé pour ses propriétés piézoélectriques, les capteurs réalisés sur ce substrat servent de référence pour les applications de détection utilisant les ondes acoustiques. Ici, nous utilisons la coupe cristallographique ST ( $\varphi=0^\circ$ ,  $\theta=132.75^\circ$ ) avec une direction de propagation  $\psi=0^\circ$ .

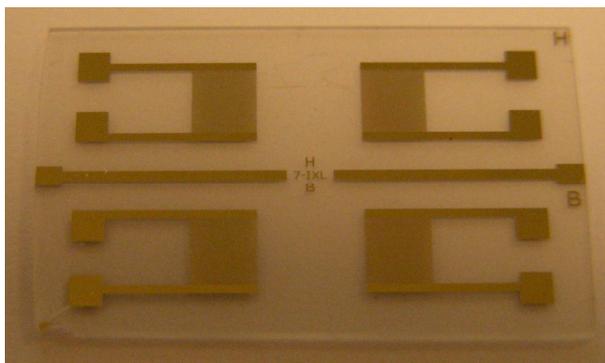


FIG. 2.3 – Photo d'un dispositif SAW  $32 \mu\text{m}$  sur substrat de Quartz avec métallisation Titane-Or.

Deux métallisations ont été déposées sur ce substrat selon la géométrie présentée précédemment :

- 30 nm de couche d'adhésion Titane et 70 nm d'Or (métallisation Ti-Au),
- 30 nm de couche d'adhésion Titane et 80 nm de Platine (métallisation Ti-Pt).

Les caractérisations électriques sont faites sous analyseur de réseau (ANRITSU, SCORPION MS462xx Series, Vector Network Measurement Systems, Morgan Hill, CA) et avec une cellule de test dédiée, isolant le dispositif SAW de toute perturbation électromagnétique. La figure 2.4 décrit le comportement fréquentiel d'un dispositif sur substrat de Quartz, avec métallisation Ti-Au, fonctionnant à 97.85 MHz. Le marqueur 1 donne une valeur de 25 dB pour les pertes d'insertion du lobe principal. On notera une réjection de l'ordre de 25 dB par rapport au premier lobe secondaire.

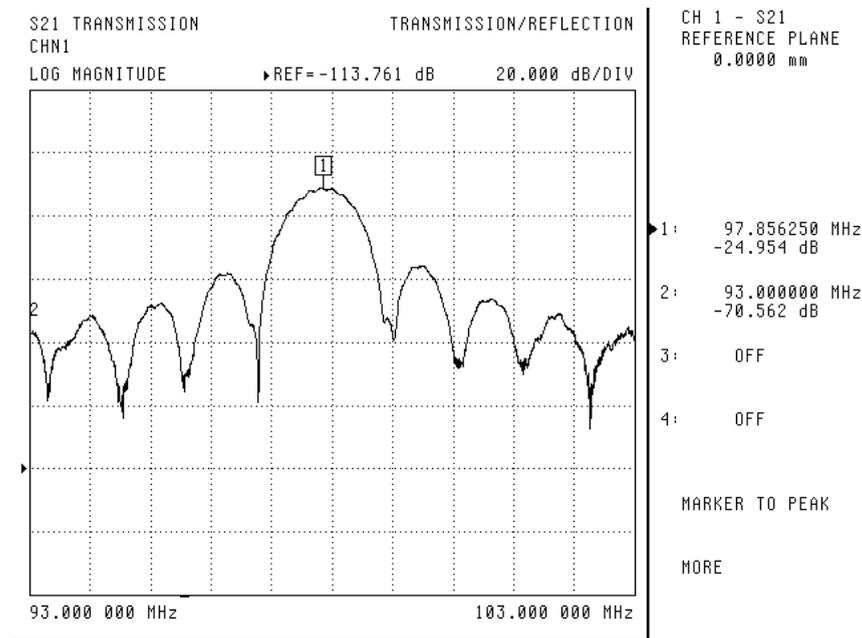


FIG. 2.4 – Réponse fréquentielle en transmission d'un dispositif SAW 32  $\mu\text{m}$  sur substrat de Quartz avec métallisation Titane-Or de 100 nm.

La figure 2.5 présente le comportement dans le domaine temporel (transformée de Fourier inverse). Le marqueur 1 représente le maximum du signal acoustique. Ce pic présente un retard électrique de 2.3  $\mu\text{s}$ , correspondant au temps de parcours de l'onde entre le transducteur générant l'onde et le transducteur de réception. Ce retard peut être évalué par la relation 2.1 :

$$\tau = \frac{L_{cc}}{V_p} \quad (2.1)$$

Avec :

- $L_{cc}$  : distance centre à centre (7.3 mm)
- $V_p$  : vitesse de phase de l'onde (3157  $\text{m.s}^{-1}$ )

Le pic à 7.6  $\mu\text{s}$  (marqueur 2) correspond à des réflexions parasites de l'onde sur les extrémités du substrat.

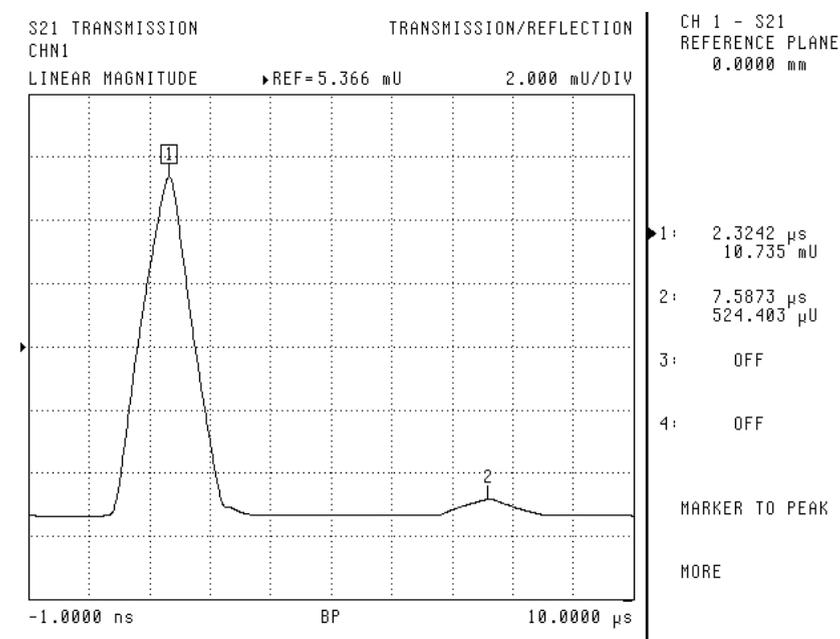


FIG. 2.5 – Réponse temporelle en transmission d'un dispositif SAW  $32 \mu\text{m}$  sur substrat de Quartz avec métallisation Titane-Or de  $100 \text{ nm}$ .

La figure 2.6 décrit l'évolution de l'impédance du transducteur sur l'abaque de Smith. Le marqueur 1 permet de visualiser la fréquence de synchronisme au voisinage de  $97.77 \text{ MHz}$ .

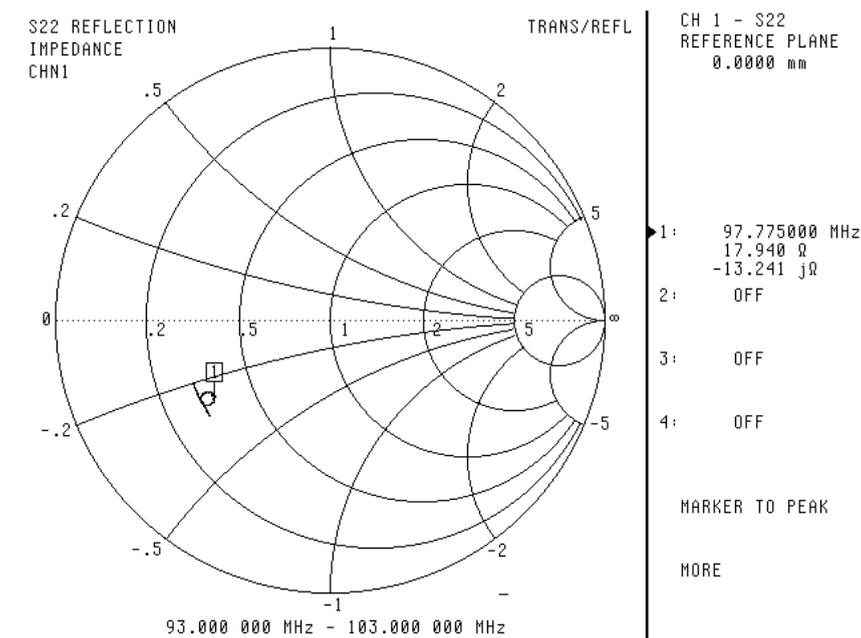


FIG. 2.6 – Abaque de Smith présentant le coefficient de réflexion  $S_{22}$  d'un dispositif SAW  $32 \mu\text{m}$  sur substrat de Quartz avec métallisation Titane-Or de  $100 \text{ nm}$ .

La boucle met en évidence l'émission d'une onde acoustique autour d'une bande de fréquence centrée sur la fréquence de synchronisme. Les paramètres  $S_{11}$  et  $S_{22}$  sont identiques du fait du caractère réciproque et symétrique du quadripôle formé par la ligne à retard.

La réponse du gain  $S_{21}$  d'un dispositif SAW  $32 \mu\text{m}$  avec métallisation Ti-Pt (figure 2.7) présente la même allure que pour la métallisation Ti-Au (figure 2.4). On peut remarquer que le changement de métallisation de Ti-Au à Ti-Pt a pour effet d'augmenter légèrement les pertes d'insertion à  $29 \text{ dB}$  (pour  $25 \text{ dB}$  sur le dispositif Ti-Au). L'origine de cette dégradation des performances électriques est probablement due à la moins bonne conductivité électrique et à la plus forte densité du Platine ( $\sigma_{Pt} = 9.6 \times 10^6 \text{ S.m}^{-1}$ ,  $\rho_{Pt} = 21090 \text{ kg.m}^{-3}$ ) par rapport à celle de l'Or ( $\sigma_{Au} = 45 \times 10^6 \text{ S.m}^{-1}$ ,  $\rho_{Au} = 19300 \text{ kg.m}^{-3}$ ).

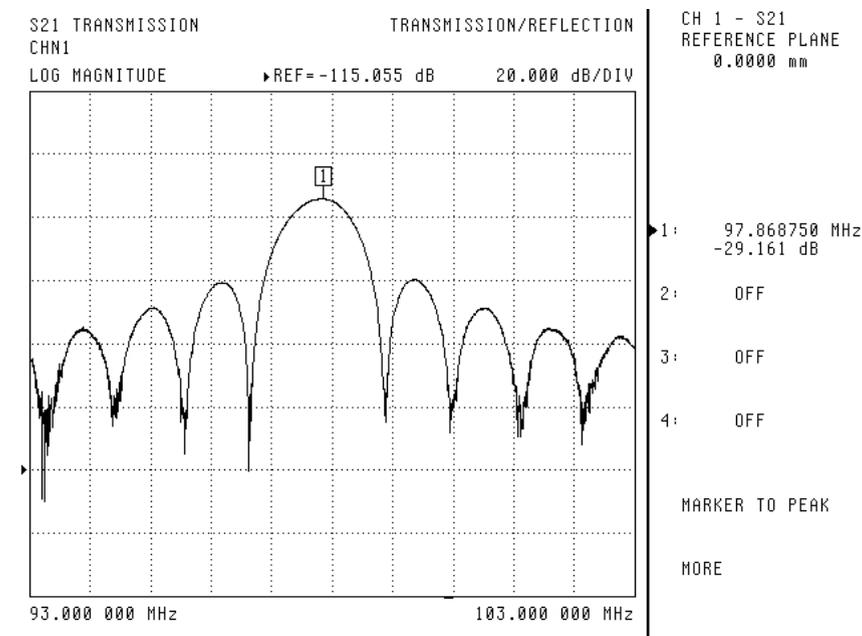


FIG. 2.7 – Réponse fréquentielle en transmission d'un dispositif SAW  $32 \mu\text{m}$  sur substrat de Quartz avec métallisation Titane-Platine de  $110 \text{ nm}$ .

L'augmentation des pertes d'insertion se retrouve aussi sur les figures 2.8 et 2.9. En effet, le maximum du signal acoustique en mode temporel avec la métallisation Ti-Pt est de  $6.6 \text{ mU}$  contre  $10.7 \text{ mU}$  pour la métallisation Ti-Au. Du fait de l'augmentation des pertes d'insertion, l'énergie de l'onde acoustique est diminuée, ce qui explique que la boucle soit plus petite que celle obtenue avec la métallisation Ti-Au (figure 2.6). Néanmoins les résultats obtenus avec cette métallisation des transducteurs montrent le bon fonctionnement du dispositif avec des performances en léger retrait, comparées à celles obtenues avec la métallisation Ti-Au d'origine.

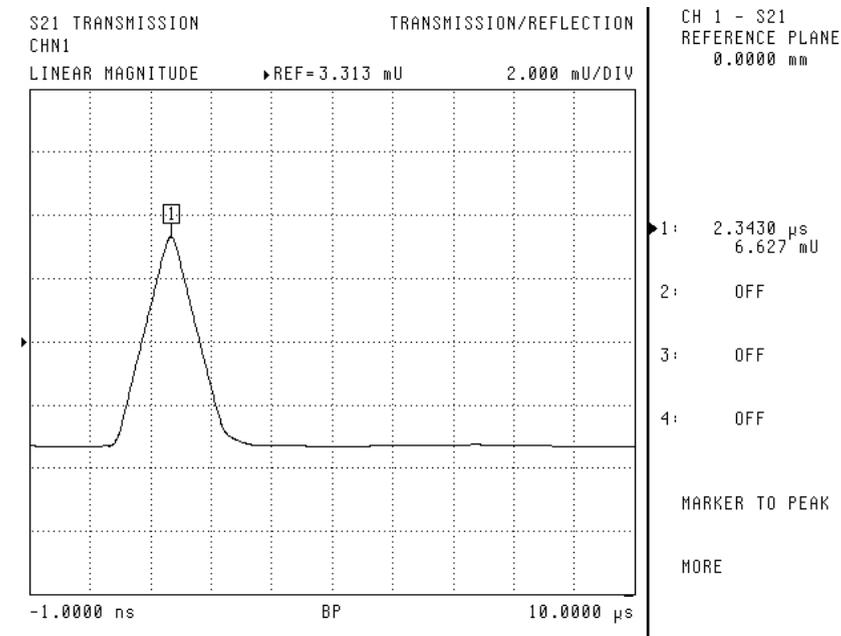


FIG. 2.8 – Réponse temporelle en transmission d'un dispositif SAW  $32 \mu\text{m}$  sur substrat de Quartz avec métallisation Titane-Platine de  $110 \text{ nm}$ .

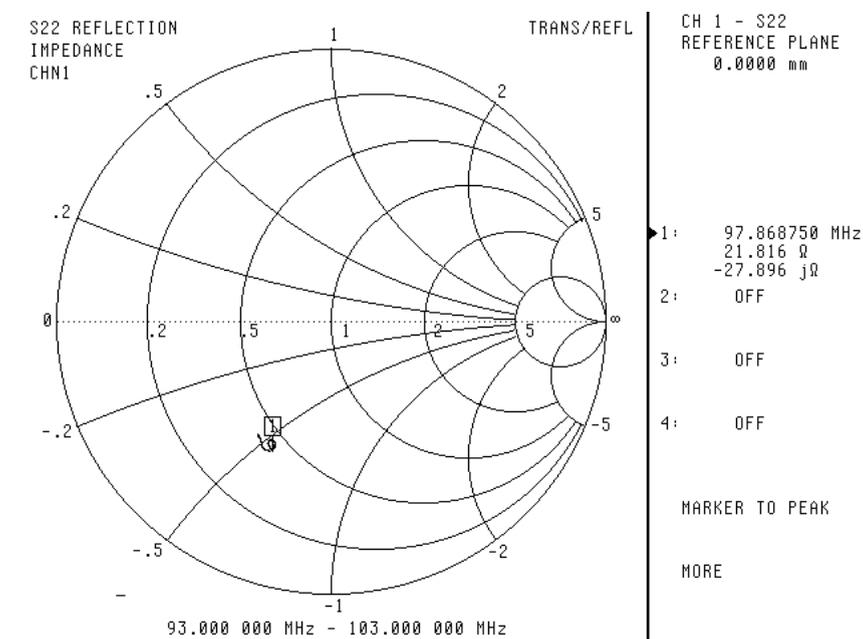


FIG. 2.9 – Abaque de Smith présentant le coefficient de réflexion  $S_{22}$  d'un dispositif SAW  $32 \mu\text{m}$  sur substrat de Quartz avec métallisation Titane-Platine de  $110 \text{ nm}$ .

### 2.1.2.2 Dispositifs sur substrat Langasite

La coupe cristallographique du LGS choisie est :  $\varphi=0^\circ$ ,  $\theta=140^\circ$  avec une direction de propagation  $\psi=25^\circ$  présentée précédemment (paragraphe 1.3.1.3). Plusieurs métallisations ont été réalisées sur ce substrat :

- 80 nm de Molybdène (métallisation Mo),
- 30 nm de couche d'accroche Titane-Tungstène, 80 nm de Molybdène et 200 nm de recharge de Molybdène sur les plots de contacts (métallisation TiW-Mo/Mo),
- 30 nm de couche d'adhésion Titane et 70 nm d'Or (métallisation Ti-Au),
- 30 nm de couche d'adhésion Titane, 80 nm de Platine et 100 nm de recharge d'Or sur les plots de contacts (métallisation Ti-Pt/Au).

L'image obtenue par microscopie optique (figure 2.10) montre clairement que la métallisation Molybdène comporte des défauts sur les transducteurs. Sur une partie des doigts, il apparaît un problème d'adhésion du Molybdène sur le LGS. D'autre part, si on augmente le grossissement sur les transducteurs, on retrouve fréquemment des agrégats de Molybdène (figure 2.11).

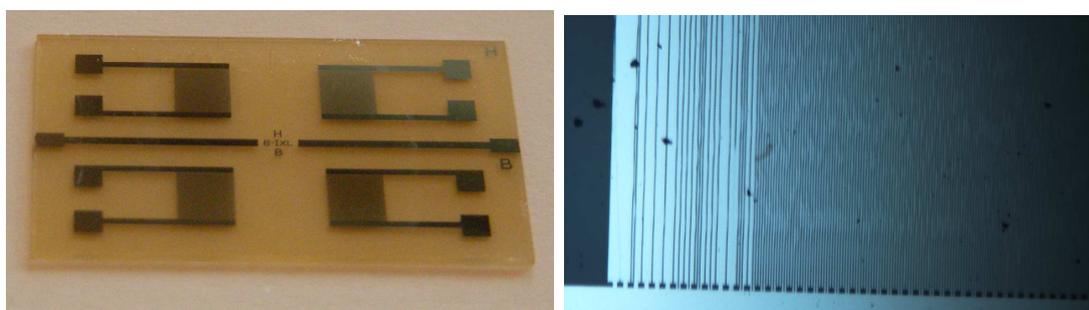


FIG. 2.10 – Photo d'un dispositif SAW  $32\ \mu\text{m}$  sur substrat de LGS, avec métallisation Molybdène (gauche) et image par microscopie optique d'un transducteur (droite), grossissement  $\times 5$ .

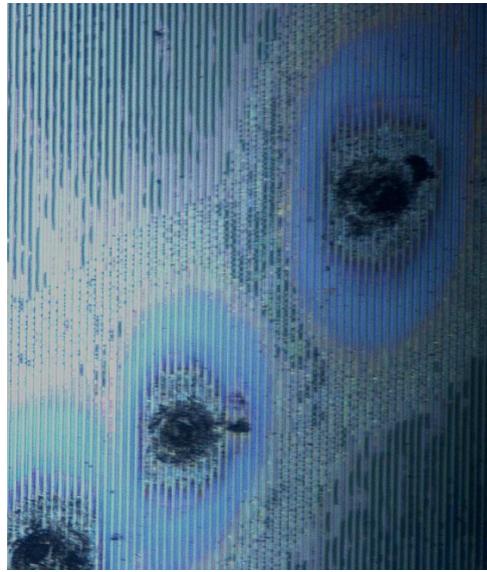


FIG. 2.11 – Image par microscopie optique d'un transducteur avec métallisation Molybdène sur substrat de LGS, grossissement  $\times 10$ .

Les pertes d'insertion visibles sur la courbe de gain en mode fréquentiel (figure 2.12) sont de  $47\text{ dB}$ , le signal acoustique en mode temporel est quant à lui réduit à  $618\ \mu U$  (figure 2.13), et l'onde acoustique est émise à un niveau extrêmement faible (figure 2.14).

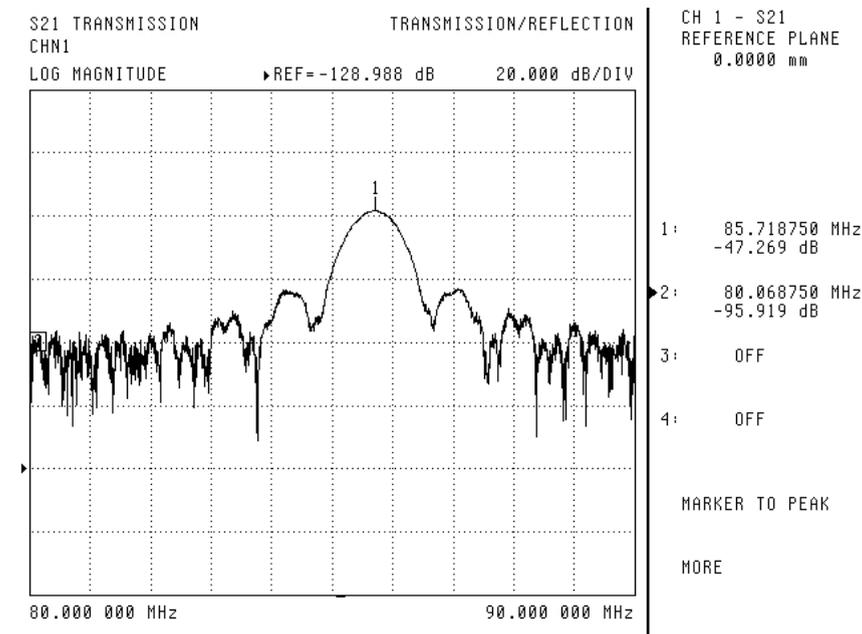


FIG. 2.12 – Réponse fréquentielle en transmission d'un dispositif SAW  $32\ \mu m$  sur substrat de LGS coupe ( $0^\circ$ ,  $140^\circ$ ,  $25^\circ$ ) avec métallisation Molybdène de  $80\text{ nm}$ .

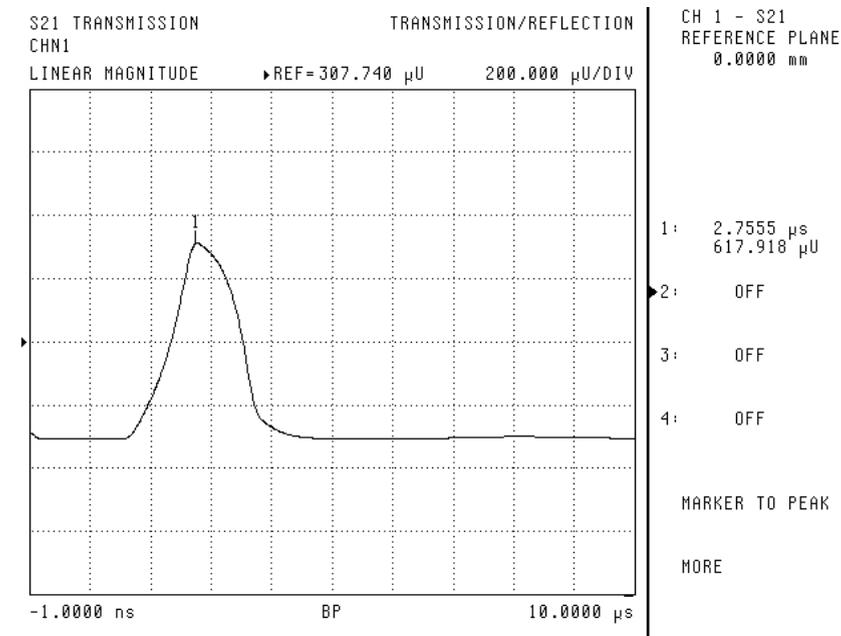


FIG. 2.13 – Réponse temporelle en transmission d'un dispositif SAW  $32 \mu\text{m}$  sur substrat de LGS coupe ( $0^\circ$ ,  $140^\circ$ ,  $25^\circ$ ) avec métallisation Molybdène de  $80 \text{ nm}$ .

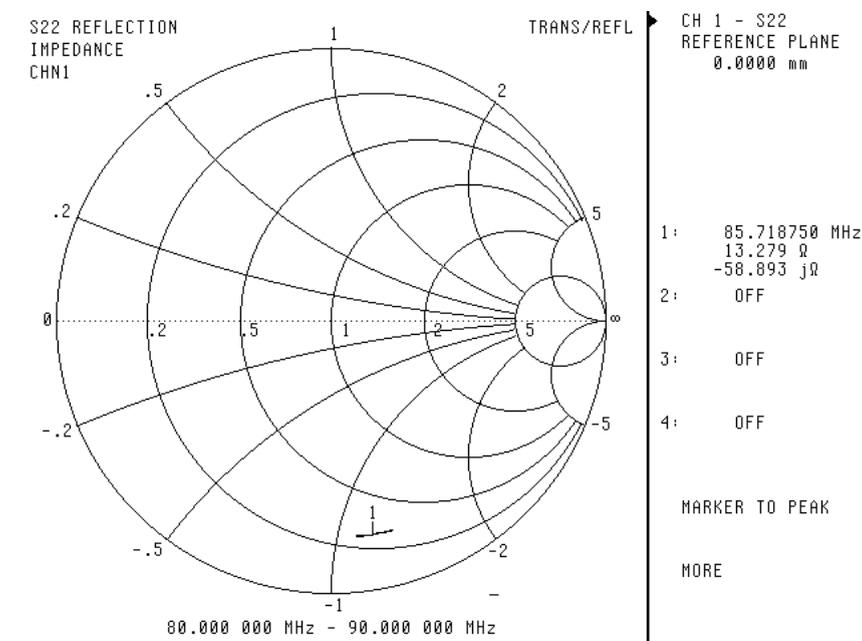


FIG. 2.14 – Abaque de Smith présentant le coefficient de réflexion  $S_{22}$  d'un dispositif SAW  $32 \mu\text{m}$  sur substrat de LGS coupe ( $0^\circ$ ,  $140^\circ$ ,  $25^\circ$ ) avec métallisation Molybdène de  $80 \text{ nm}$ .

Nous avons alors utilisé une couche d'accroche en Titane-Tungstène pour favoriser l'adhésion du Molybdène sur le LGS.

Nous avons observé une nette amélioration des performances électriques (non représentées) :

- niveau des pertes d’insertion à  $26\text{ dB}$ ,
- réjection de  $25\text{ dB}$  par rapport au lobe secondaire,
- signal acoustique à  $6.607\text{ mU}$ .

La métallisation Molybdène avait été envisagée pour ses propriétés thermiques (température de fusion voisine de  $2600\text{ }^\circ\text{C}$ ). Il semble que ce matériau soit plus complexe à déposer que les métaux usuels du fait de son fort caractère réfractaire. La formation d’agrégats de Molybdène en surface a nécessité un nettoyage mécanique dans de l’acétone pour enlever l’excès de Molybdène non accroché. Après nettoyage, il reste environ  $80\text{ nm}$  de métal, soit les  $30\text{ nm}$  de la couche d’accroche et  $50\text{ nm}$  de Molybdène. On arrive tout de même à des résultats encourageants avec une couche d’accroche TiW, mais ces dispositifs ne sont pas reproductibles et beaucoup de lignes à retard présentent des défauts de métallisation les rendant inutilisables. Ce matériau nécessite donc le développement d’un process adapté par nos collègues du LAAS. Cette métallisation a été abandonnée au profit de métallisations plus conventionnelles, Ti-Au et Ti-Pt sur substrat LGS (figures 2.15, 2.16 et 2.17).

Avec une métallisation Ti-Au, les pertes d’insertion sont d’environ  $18\text{ dB}$  (figure 2.15) et le niveau du signal acoustique en mode temporel est de  $17.9\text{ mU}$  (2.16).

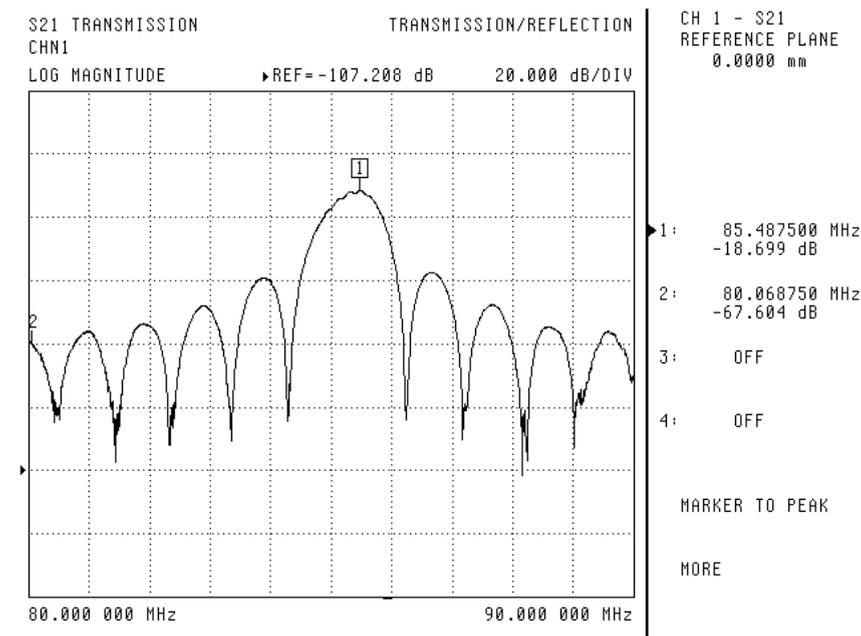


FIG. 2.15 – Réponse fréquentielle en transmission d’un dispositif SAW  $32\text{ }\mu\text{m}$  sur substrat de LGS coupe ( $0^\circ$ ,  $140^\circ$ ,  $25^\circ$ ) avec métallisation Titane-Or de  $100\text{ nm}$ .

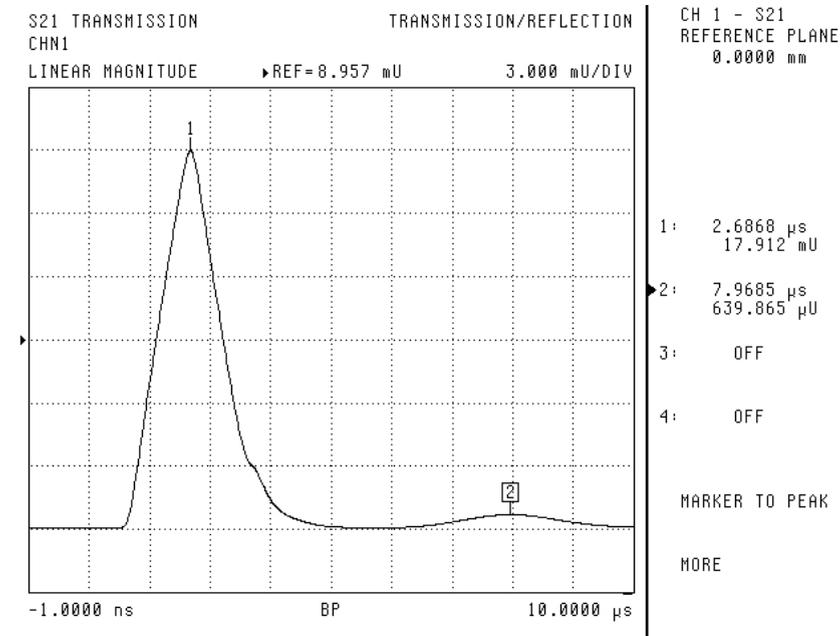


FIG. 2.16 – Réponse temporelle en transmission d'un dispositif SAW 32  $\mu\text{m}$  sur substrat de LGS coupe ( $0^\circ$ ,  $140^\circ$ ,  $25^\circ$ ) avec métallisation Titane-Or de 100 nm.

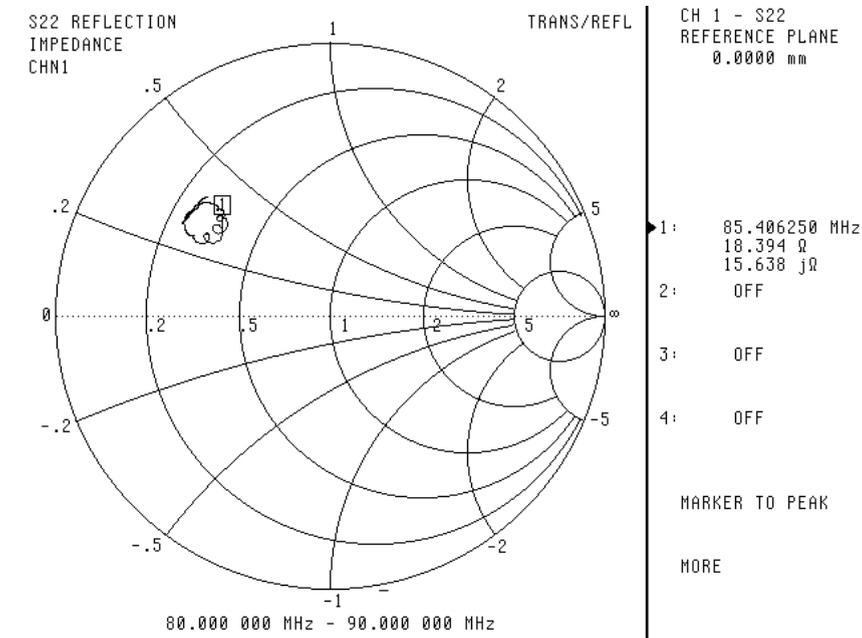


FIG. 2.17 – Abaque de Smith présentant le coefficient de réflexion  $S_{22}$  d'un dispositif SAW 32  $\mu\text{m}$  sur substrat de LGS coupe ( $0^\circ$ ,  $140^\circ$ ,  $25^\circ$ ) avec métallisation Titane-Or de 100 nm.

L'abaque de Smith (figure 2.17) met en évidence une boucle de résonance plus importante que celle obtenue sur substrat de Quartz. La coupe LGS ( $0^\circ, 140^\circ, 25^\circ$ ) sélectionnée, possédant un couplage électromécanique trois fois supérieur à celui du Quartz ( $K_{LGS}^2 = 3.K_{Quartz}^2 \approx 0.37\%$ ), l'énergie transmise est donc plus importante.

Le procédé de métallisation Ti-Au est bien maîtrisé et nous permet d'obtenir des dispositifs performants. Toutefois, au-delà de  $250^\circ\text{C}$  environ, il apparaît un phénomène de migration du titane dans l'or. Il en résulte une rupture mécanique de la métallisation. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier la métallisation Titane-Platine. Celle-ci possède une meilleure tenue en température puisque le phénomène de migration n'apparaît que vers  $450^\circ\text{C}$  ([36], [37]).

Nous avons rencontré quelques difficultés au niveau du procédé de métallisation. L'adhésion de cette métallisation Ti-Pt s'avère plus délicate à mettre en œuvre, d'autant plus que les résines photosensibles utilisées pour le procédé "lift-off" adhèrent moins bien sur le substrat LGS que sur le Quartz. Le procédé de fabrication du dispositif acoustique sur substrat LGS nécessite d'être adapté et affiné pour améliorer la qualité des métallisations.

Les pertes d'insertion obtenues avec la métallisation Ti-Pt sont de l'ordre  $29\text{ dB}$  (figure 2.18), identiques à celles obtenues sur le Quartz avec métallisation Ti-Pt (figure 2.7). En mode temporel, le signal acoustique est de  $5.9\text{ mU}$  (figure 2.19) contre  $6.6\text{ mU}$  avec le Quartz Ti-Pt (figure 2.8).

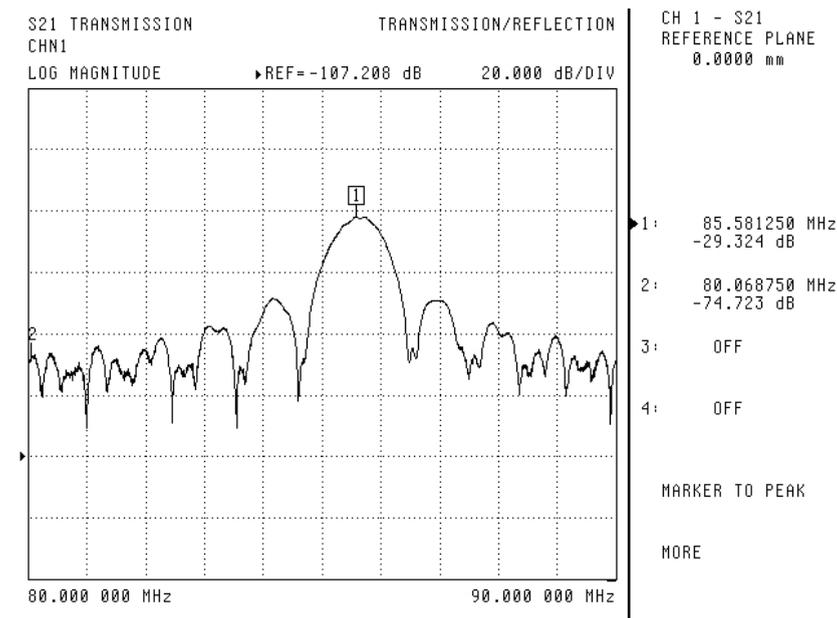


FIG. 2.18 – Réponse fréquentielle en transmission d'un dispositif SAW  $32\ \mu\text{m}$  sur substrat de LGS coupe ( $0^\circ, 140^\circ, 25^\circ$ ) avec métallisation Titane-Platine (110 nm)/Or (100 nm).

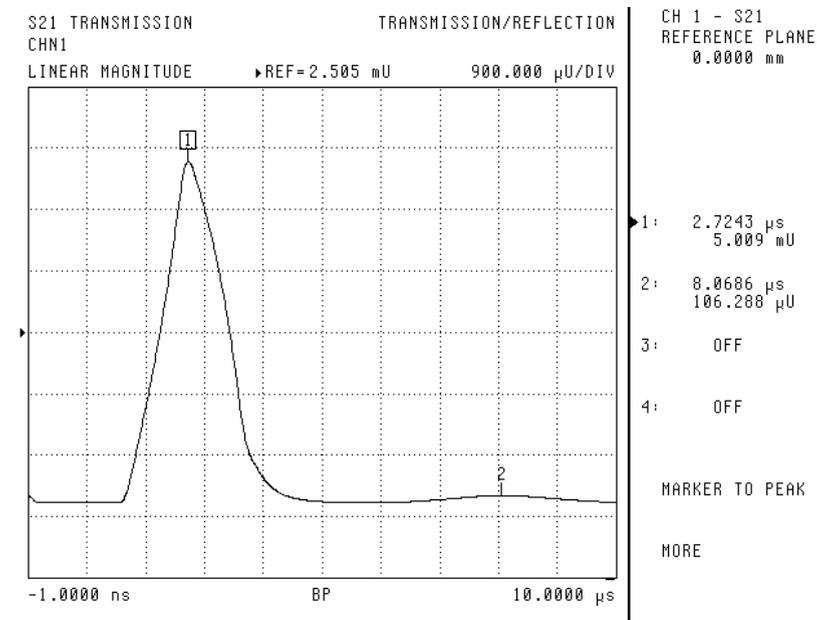


FIG. 2.19 – Réponse temporelle en transmission d’un dispositif SAW 32  $\mu\text{m}$  sur substrat de LGS coupe ( $0^\circ$ ,  $140^\circ$ ,  $25^\circ$ ) avec métallisation Titane-Platine (110 nm)/Or (100 nm).

L’impédance des ports ( $S_{11}$  et  $S_{22}$ ) met en évidence une boucle de rayonnement plus réduite (figure 2.20), probablement due à un défaut de métallisation.

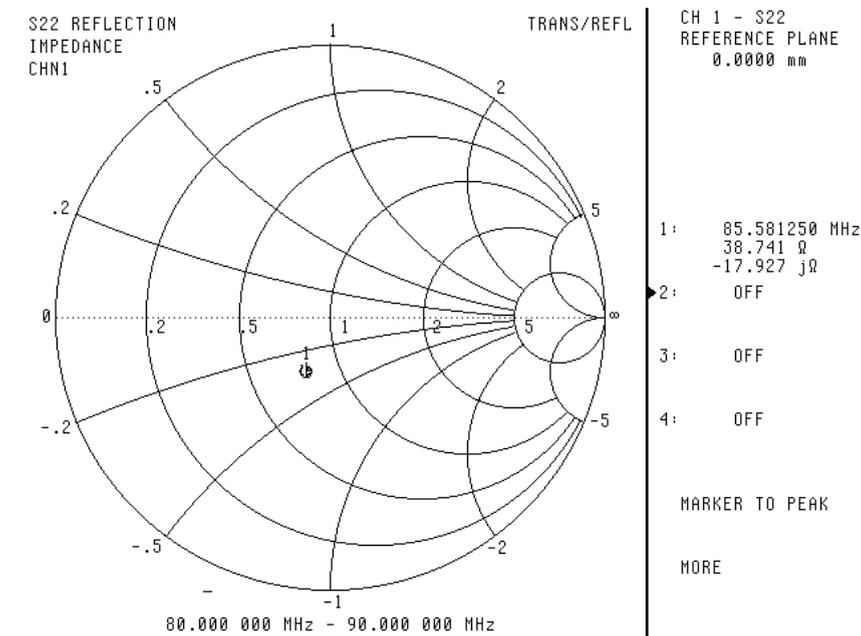


FIG. 2.20 – Abaque de Smith présentant le coefficient de réflexion  $S_{22}$  d’un dispositif SAW 32  $\mu\text{m}$  sur substrat de LGS coupe ( $0^\circ$ ,  $140^\circ$ ,  $25^\circ$ ) avec métallisation Titane-Platine (110 nm)/Or (100 nm).

Dans cette partie, nous avons exposé les performances des différents dispositifs à ondes acoustiques réalisés sur substrat de Quartz et LGS avec différentes métallisations. Ces résultats montrent les performances électriques des nouveaux dispositifs sur substrat LGS. Toutefois, certains efforts sur les procédés de métallisations permettraient d'améliorer les performances en terme de tenue dans un environnement haute température.

### 2.1.3 Nouvelle géométrie sur substrat de Langasite

L'ancienne géométrie comportait une double ligne à retard pour effectuer des mesures différentielles. L'objectif du projet étant de disposer deux capteurs en amont et en aval du filtre à particules, une double ligne à retard sur un même substrat n'est donc pas nécessaire. De plus dans un souci d'intégration, nous avons repensé l'architecture pour diminuer l'encombrement. Le dessin de la nouvelle géométrie est exposé figure 2.21.

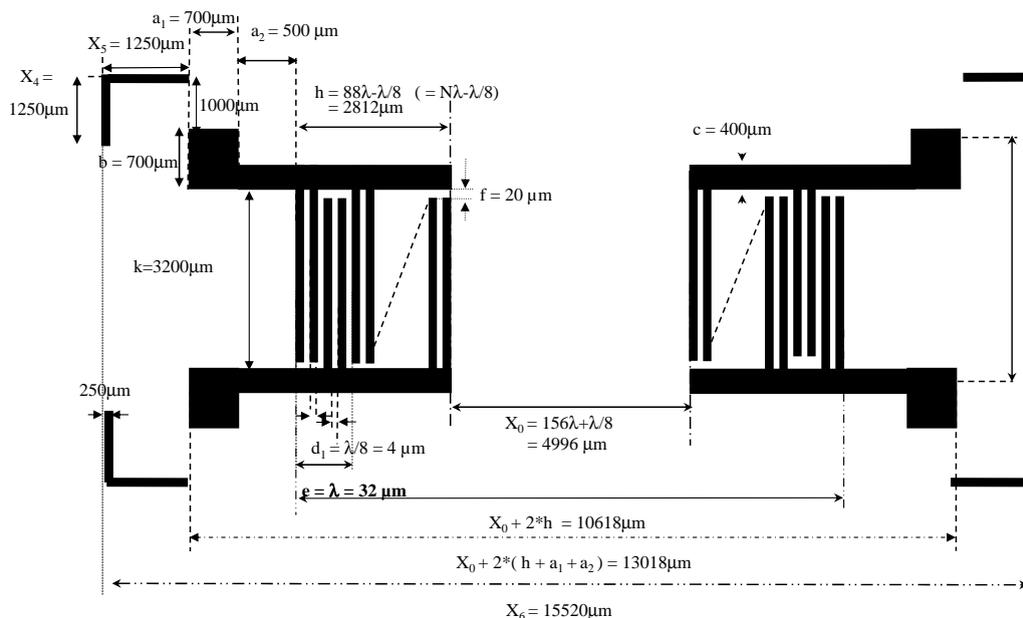


FIG. 2.21 – Plan de la nouvelle géométrie adoptée pour des dispositifs SAW  $32 \mu\text{m}$  sur substrat LGS.

La figure 2.22 compare les dispositifs avec l'ancienne géométrie (à gauche) et la nouvelle géométrie (à droite). La longueur d'onde est toujours de  $32 \mu\text{m}$  mais la taille des plots de contact et des lignes d'alimentation des transducteurs a été réduite.

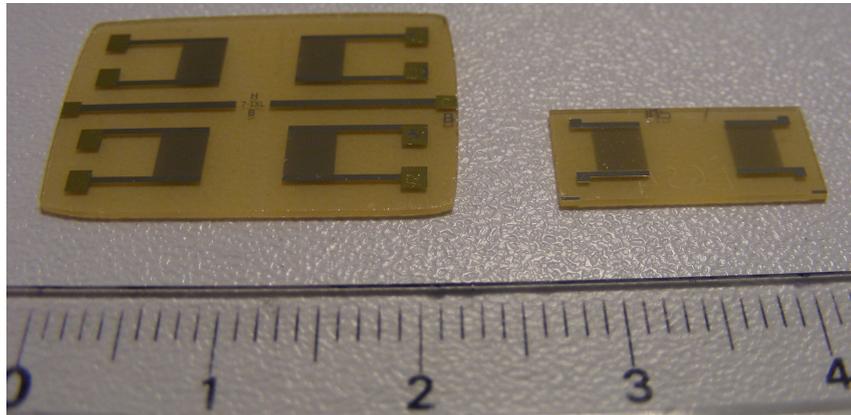


FIG. 2.22 – Photo d'un dispositif SAW  $32 \mu\text{m}$  sur substrat de LGS avec ancienne géométrie (gauche) et nouvelle géométrie (droite).

Pour cette nouvelle géométrie, les caractérisations ont été faites, dans un premier temps, à l'analyseur de réseau à l'aide d'un testeur sous pointes. Afin d'apprécier les propriétés de ces dispositifs dans de bonnes conditions de mesure, une cellule de caractérisation spécifique a été conçue par Jean-Luc Lachaud, Ingénieur d'étude au laboratoire IMS.

Cette cellule est présentée sur la figure 2.23. Elle se compose de 2 parties : un support en aluminium sur lequel est placé le dispositif acoustique et un circuit imprimé (PCB) comportant des pointes à ressort (pogopins) pour assurer une bonne continuité électrique avec les transducteurs et les lignes RF adaptées  $50 \Omega$ , terminées par des connecteurs SMA.



FIG. 2.23 – Photo de de la cellule de caractérisation PCB.



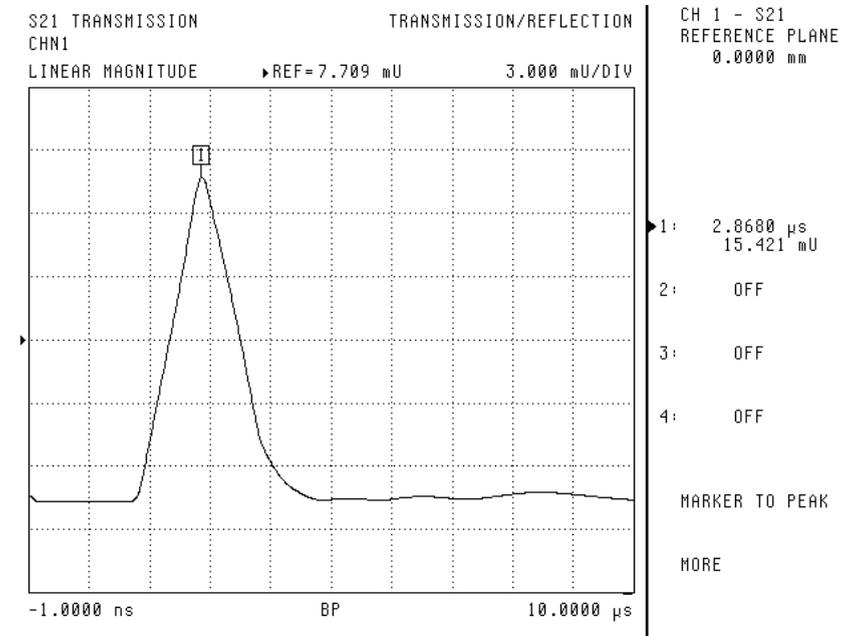


FIG. 2.25 – Réponse temporelle en transmission d'un dispositif SAW 32  $\mu$ m sur substrat de LGS avec métallisation Titane-Platine (140 nm)/Or (200 nm).

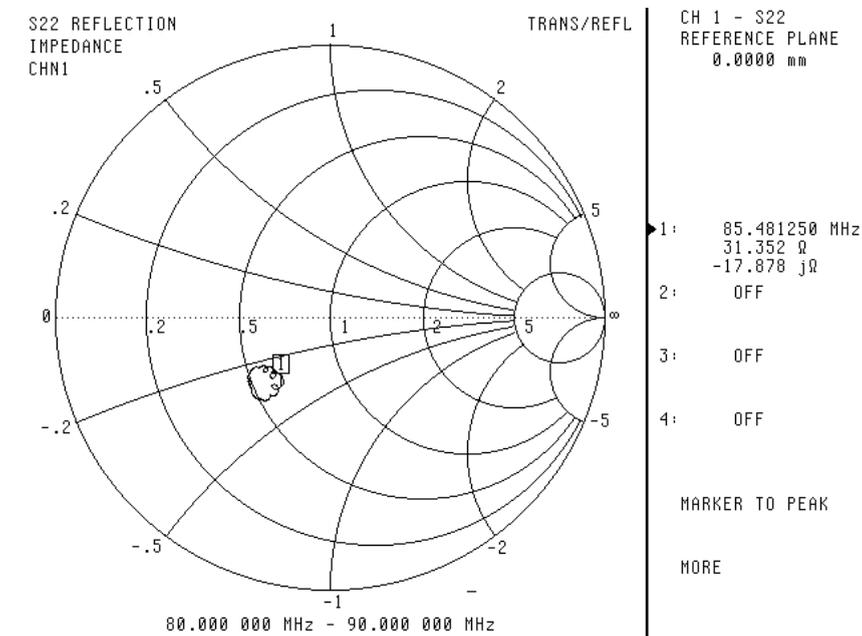


FIG. 2.26 – Abaque de Smith présentant le coefficient de réflexion  $S_{22}$  d'un dispositif SAW 32  $\mu$ m sur substrat de LGS avec métallisation Titane-Platine (140 nm)/Or (200 nm).

Les dispositifs avec surmétallisation Or présentent des pertes d'insertion de  $19.5 \text{ dB}$  et une réjection d'environ  $25 \text{ dB}$ , comparés aux dispositifs avec surmétallisation Platine dont les pertes sont de  $22.7 \text{ dB}$  avec une réjection identique de  $25 \text{ dB}$ . Les signaux acoustiques en mode temporel, ainsi que les réponses fréquentielles en réflexion sur l'abaque de Smith montrent des caractéristiques similaires pour les deux surmétallisations. On retrouve toutefois des performances légèrement meilleures pour la surmétallisation Or (meilleure conductivité électrique de l'Or et procédé de métallisation mieux maîtrisé).

Dans cette partie, nous avons vu quelles étaient les contraintes thermiques liées à l'application visée. Nous avons donc retenu un substrat de Langasite adapté pour un environnement haute température. Plusieurs métallisations ont été testées, présentant toutes une réjection de  $25 \text{ dB}$  entre le lobe principal et le lobe secondaire : les métallisations Molybdène n'étant pas bien maîtrisées à ce jour et les métallisations Titane-Or ne pouvant supporter des températures prolongées de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  sous peine de dégradation (migration et oxydation du titane), nous nous sommes orientés vers une métallisation Titane-Platine dont l'ensemble des caractéristiques sont tout à fait satisfaisantes pour un fonctionnement en mode oscillateur et donc pour les premières mesures en conditions réelles. Les caractéristiques des différents dispositifs réalisés sont résumées dans le tableau de synthèse 2.1.

Substrat	Métallisation	Épaisseur métal (nm)	$f_0$ (MHz)	Gain S21 (dB)
Quartz	Ti-Au	100	97.8	-25
	Ti-Pt	110	97.8	-30
LGS	Mo	80	85.7	-47
	TiW-Mo/Mo	110/200	85.7	-26
	Ti-Au	100	85.5	-19
	Ti-Pt/Au	110/100	85.5	-29
	Ti-Pt/Au	140/200	85.5	-19
	Ti-Pt/Pt	90/80	85.6	-22

TAB. 2.1 – Tableau récapitulatif des caractéristiques électriques des dispositifs SAW réalisés.

D'autres métallisations comme le Titane-Tungstène, Tantale-Or ou encore Tantale-Platine semblent être intéressantes pour des applications haute température. En effet, le Tantale possède des caractéristiques d'adhésion similaires à celles du Titane mais avec un phénomène de migration en température moindre et donc une plus grande durée de vie ([38, 39, 40, 41, 42]).

Les dispositifs acoustiques qui seront testés en température ayant été caractérisés, nous arrivons à la description de la plateforme haute température dans son ensemble. Les différentes parties de la plateforme vont donc être présentées ainsi que leurs procédés de fabrication et leurs fonctions.

## 2.2 Plateforme haute température

Comme indiqué dans le chapitre précédent (1.1.3), les contraintes thermiques que doit supporter la plateforme de détection nécessitent l'élaboration d'une nouvelle cellule, spécifique à l'application concernée. Pour bien appréhender et comprendre le concept de cette cellule, il est important de rappeler que l'environnement dans lequel elle devra fonctionner est dit "sévère", c'est-à-dire qu'elle sera soumise à des flux de gaz oxydants importants (plusieurs dizaines de  $L.min^{-1}$ ) et à des températures avoisinant  $400\text{ }^{\circ}C$ .

Elle devra, dans ce contexte, suivre en temps réel la quantité de particules émises par le moteur et vérifier le bon fonctionnement du pot catalytique (réalisé par la partie détection acoustique du capteur : substrat, métallisation et couche sensible). Elle est constituée d'un ensemble d'empilement de matériaux ayant chacun un rôle précis que nous allons détailler.

### 2.2.1 Support alumine et résistance chauffante

#### 2.2.1.1 Technologie "couches épaisses"

Dans l'application visée, il nous fallait un substrat isolant électriquement et pouvant supporter des variations de température importantes, facile à usiner et à mettre en œuvre (métallisation, sérigraphie, câblages). Les céramiques s'imposent de par leur bonne tenue en température, leur résistance à l'oxydation et aux attaques chimiques, en particulier l'alumine ( $Al_2O_3$ ), largement utilisée dans les procédés de fabrication de couches épaisses.

Cette technologie "couches épaisses" repose sur la sérigraphie d'une encre au moyen d'un écran (figure 2.27). Elle permet de réaliser des couches conductrices, isolantes ou encore résistives. Après dépôt, ces couches épaisses subissent un traitement thermique dans des fours (généralement des fours à passage) afin d'évaporer les différents solvants et liants organiques et ainsi de structurer les couches épaisses (figure 2.28).

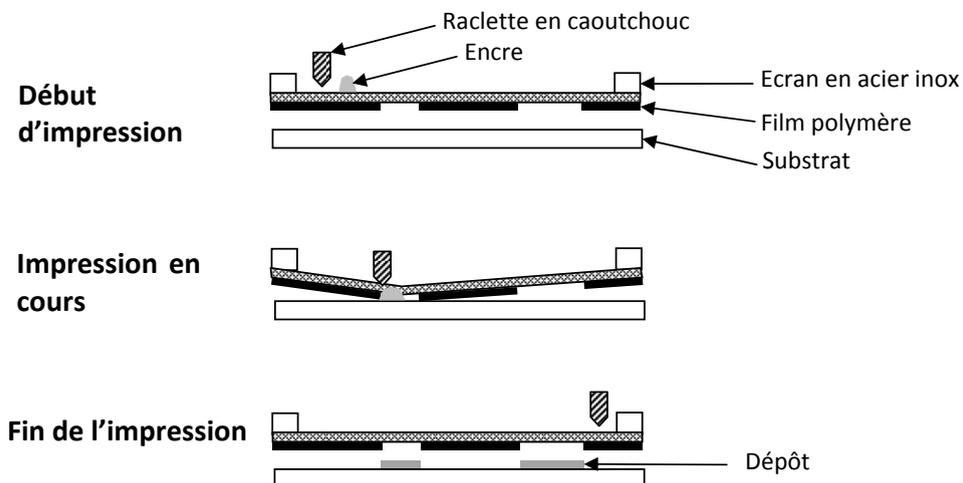


FIG. 2.27 – Procédé de dépôt par sérigraphie [43].

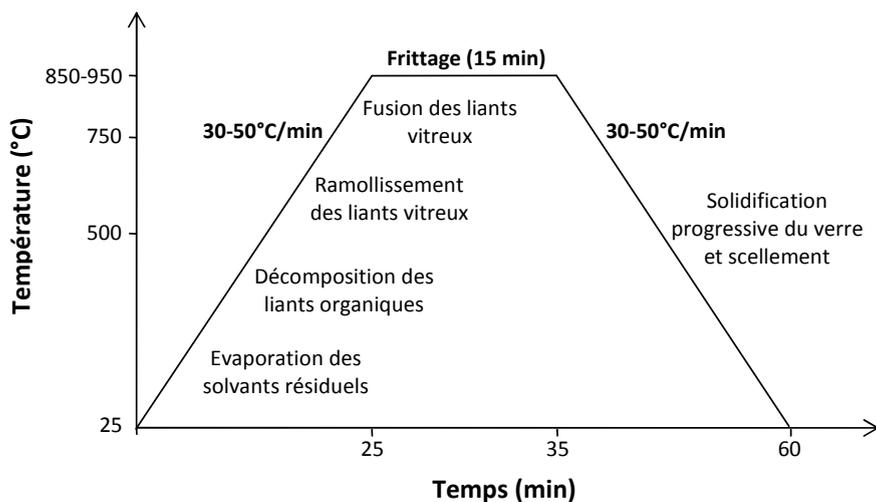


FIG. 2.28 – Procédé de cuisson des encres pour sérigraphie [43].

### 2.2.1.2 Alumine support

Pour notre plateforme haute température, deux couches différentes sont déposées sur l'alumine support ( $25.4 \text{ mm} \times 12.7 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ ). La première est une couche d'Or qui constitue le plan de masse et les pistes radio-fréquences permettant de transmettre le signal du dispositif acoustique. La deuxième couche est en Argent-Palladium et permet d'alimenter une résistance chauffante (figure 2.29).

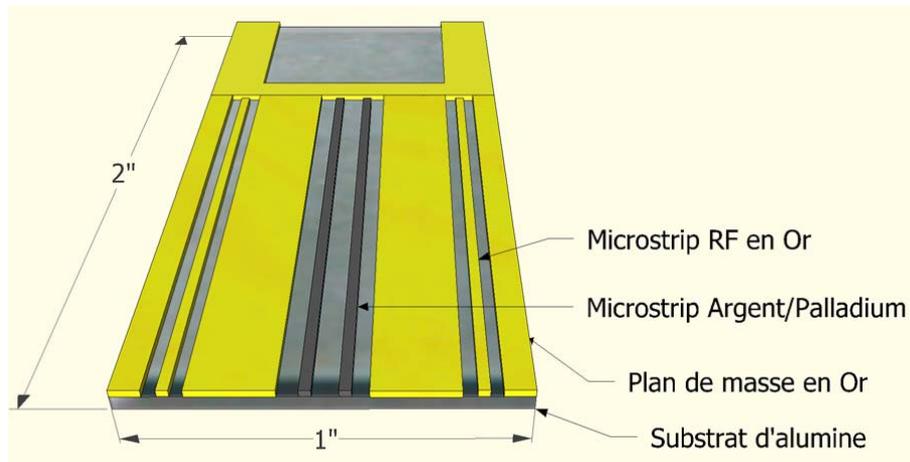


FIG. 2.29 – Vue 3D schématique du support alumine sérigraphié.

Ces pistes sont réalisées en technologie microruban (microstrip). Les dimensions des pistes conductrices RF sont calculées à l'aide du logiciel "AppCAD" de Agilent technologies afin d'obtenir une impédance caractéristique de  $50\Omega$  (identique à la connectique).

### 2.2.1.3 Microfour

La figure 2.30 montre deux géométries de microfour alumine ( $16\text{mm}\times 9\text{mm}$ ) qui ont été réalisés par sérigraphie avec une encre Platine (Annexe B). Les plans de ces résistances ont été dessinés avec le logiciel ARES. Le microfour est alors collé sur l'alumine support avec une colle céramique alumine-silice ("POLYTEC", annexe C). Cette colle supporte des températures supérieures à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  et possède une faible conductivité thermique ( $\leq 1\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) pour ne pas chauffer l'alumine support qui est reliée aux connecteurs.

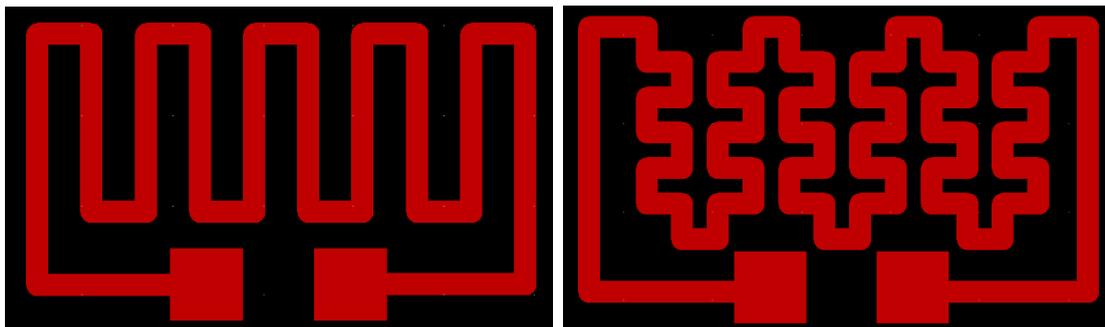


FIG. 2.30 – Géométrie des résistances chauffantes réalisées en Platine (largeur de piste  $635\text{ }\mu\text{m}$ ).

Une autre colle céramique à base d'alumine ("POLYTEC", annexe D) permet de sceller le dispositif SAW sur le four alumine (figure 2.31). Cette fois-ci, on utilise une colle conductrice thermiquement ( $\leq 10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) afin de favoriser la mise en température du dispositif SAW. Des soins particuliers ont été apportés au choix des colles afin que les coefficients de dilatation thermique soient proches de ceux de l'alumine et du langasite (autour de  $10.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

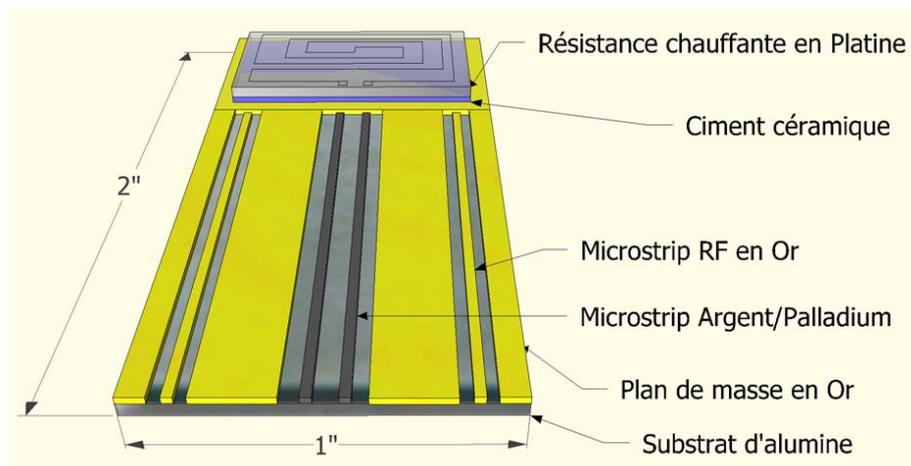


FIG. 2.31 – Vue 3D schématique du support alumine avec le four céramique collé.

Une fois l'assemblage terminé, le micro-cablage ultrasonique (ball-bonding) de fils d'Or de  $20 \mu\text{m}$  permet la connexion des 4 plots de contact du dispositif SAW aux pistes RF microstrips. La figure 2.32 donne une vue complète de l'assemblage.

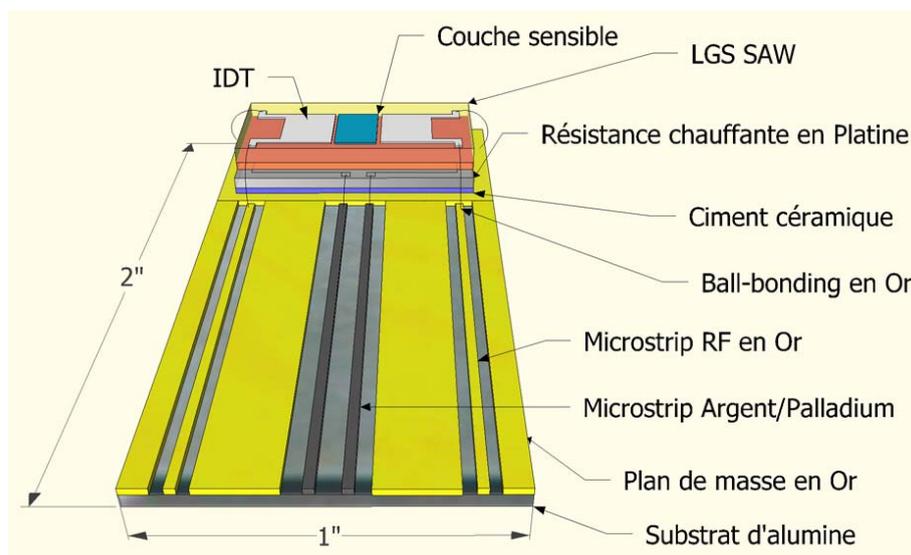


FIG. 2.32 – Vue 3D schématique du support alumine avec le four céramique complété avec le dispositif SAW.

La connexion entre la résistance chauffante en Platine et les pistes d'alimentation Ag/Pd se fait à l'aide de fil Platine de  $250\ \mu\text{m}$  et d'encre de sérigraphie (Pt au niveau des plots de la résistance chauffante et Ag/Pd au niveau des pistes d'alimentation).

Outre le choix des matériaux pour la structure principale et pour le capteur, la partie la plus sensible à la chaleur reste la connectique. Les connecteurs typiques, utilisés dans les domaines radio-fréquence, supportent des températures maximales de fonctionnement d'environ  $150\ ^\circ\text{C}$  et ne pourront donc pas être utilisés ici.

La forme de la plateforme permet de soumettre le dispositif SAW au flux de gaz chaud tout en disposant la connectique à l'autre extrémité, afin de l'isoler de la zone de haute température (figure 2.33).

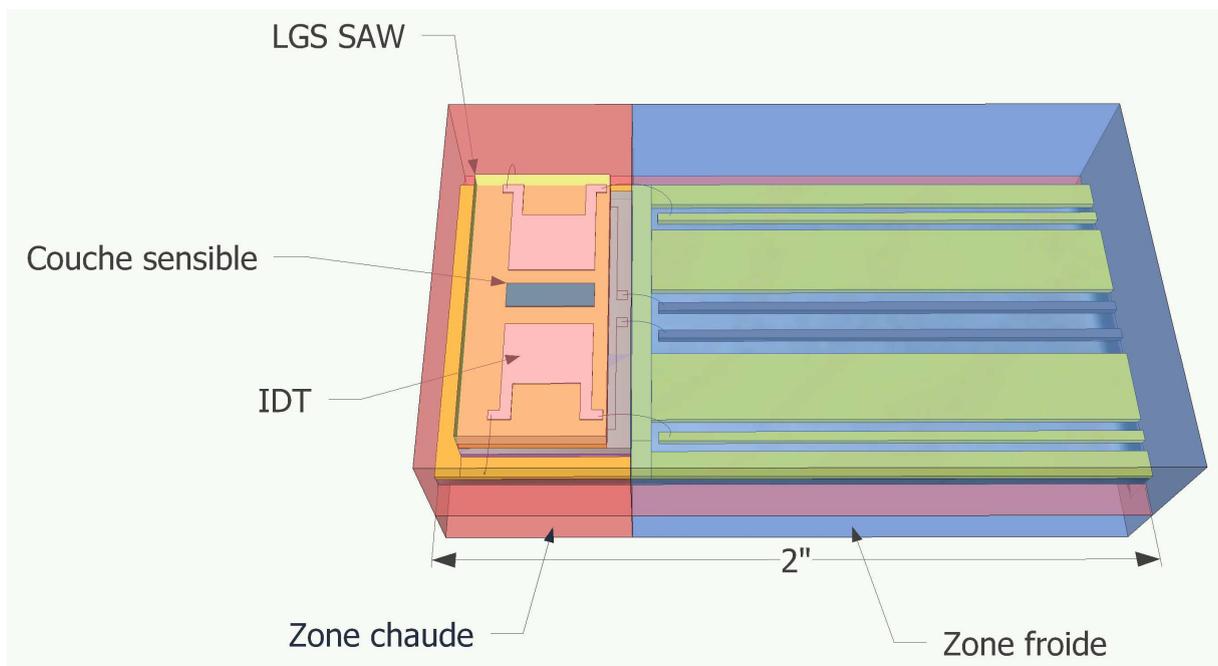


FIG. 2.33 – Vue 3D des zones "chaudes" et "froides" de la plateforme alumine.

### 2.2.2 Simulation par éléments finis de la structure céramique

Le choix d'une forme simple vise à éviter les "puits thermiques" ou encore les "zones de rupture" par contraintes thermiques et mécaniques. La première version de la plateforme alumine que nous avons testée nous a permis de vérifier qu'elle correspondait à nos attentes. Pour cette première version, le four céramique avait été collé sur l'alumine support à l'aide de 2 colonnes creuses en alumine (5 mm de hauteur, 5 mm de diamètre externe et 3 mm de diamètre interne). De cette façon, on diminuait les échanges thermiques entre le four et le support, permettant ainsi d'obtenir une température élevée au niveau du four et une température relativement faible sur le support (celui-ci devant recevoir la connectique).

En appliquant une tension de 20 V au niveau de la résistance chauffante de 9  $\Omega$ , la température du four était de 700 °C alors que la température à l'extrémité de l'alumine support n'était que de 100 °C (températures mesurées à l'aide de thermocouples de type K et d'un système d'acquisition développé sous "Labwindows" et piloté par ordinateur).

Dans le cas de notre premier prototype, les colonnes en alumine surélevaient la résistance chauffante de 5 mm par rapport à l'alumine support, rendant ainsi très difficile le câblage des fils d'Or par ball-bondings. Sur la base de cette structure, nous nous sommes appuyés sur un logiciel de simulation par éléments finis (Comsol Multiphysics©) pour évaluer l'influence des géométries de la structure sur la température du système. Les dimensions de l'alumine support et du four céramique sont les mêmes que sur les plans présentés dans ce chapitre (25.4 mm \* 12.7 mm pour l'alumine support et 16 mm \* 9 mm pour le four céramique).

Outre la nature des matériaux utilisés et leurs propriétés physico-chimiques, les simulations intègrent plusieurs paramètres comme la température ambiante (20 °C), l'émissivité de l'alumine ( $\varepsilon_{Al_2O_3} = 0.9$ ), le coefficient de transfert thermique entre le système et l'extérieur (fixé ici à 70  $W.m^{-2}.K^{-1}$  pour rendre compte des échanges par convection avec l'air ambiant [44]).

Pour comparer avec les premières mesures obtenues avec les thermocouples, les résultats de la simulation Comsol pour la première architecture de plateforme sont présentés sur la figure 2.34. On retrouve une température maximale d'environ 750 °C sur le four (épaisseur de 1 mm) et d'environ 60 °C en bord d'alumine (côté connectique).

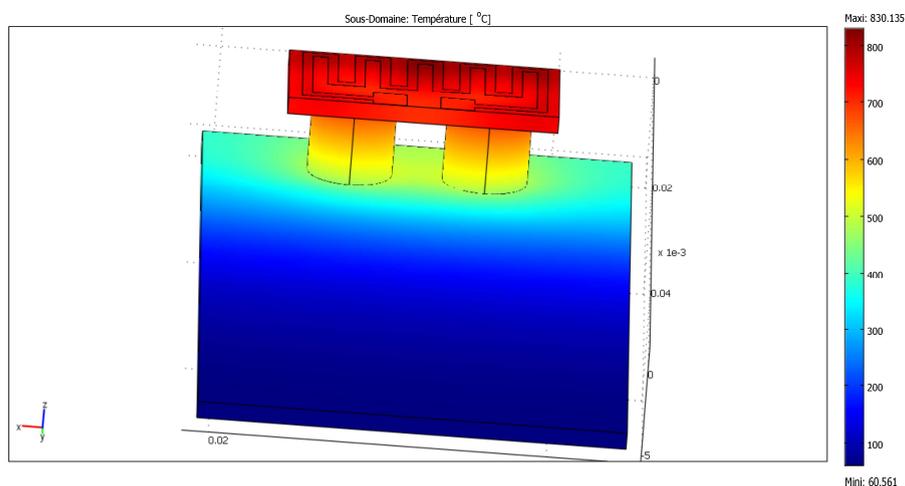


FIG. 2.34 – Simulation par éléments finis de la plateforme alumine dans sa première version avec une résistance chauffante de  $1\text{ mm}$  d'épaisseur et des colonnes de  $5\text{ mm}$  de hauteur.

Il est évident que les résultats apportés par ces simulations sont d'ordre qualitatif. Les valeurs des conductivités thermiques ou électriques du matériau Platine dans le logiciel sont celles du matériau sous sa forme dense. Ces valeurs pour une encre de sérigraphie frittée ne sont pas connues. De même, la présence des colles céramiques n'est pas prise en compte. Dans notre cas, ces simulations nous permettent de comparer les architectures entre elles. Nous avons réalisé la même simulation pour une résistance chauffante de  $635\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur pour voir l'effet sur la température de la structure (figure 2.35).

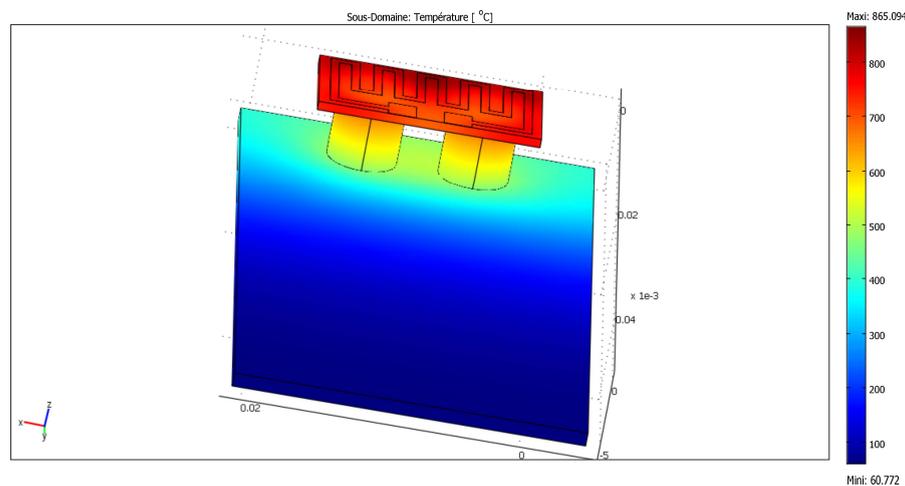


FIG. 2.35 – Simulation par éléments finis de la plateforme alumine dans sa première version avec une résistance chauffante de  $635\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur et 2 colonnes de  $5\text{ mm}$  de hauteur.

La résistance chauffante de  $635 \mu\text{m}$  d'épaisseur sera celle utilisée par la suite puisqu'elle donne une température légèrement supérieure à la surface du four ( $780 \text{ }^\circ\text{C}$  contre  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ) par rapport à celle de  $1 \text{ mm}$  d'épaisseur. Pour pouvoir réaliser les câblages en Or des plots de contact du SAW LGS vers les pistes RF, il est nécessaire de limiter la hauteur de la résistance chauffante. Deux solutions ont été envisagées : diminuer la hauteur des colonnes d'alumine ou remplacer ces colonnes par des plots de colle céramique. Les simulations correspondantes sont présentées sur les figures 2.36, 2.37 et 2.38 ci-dessous.

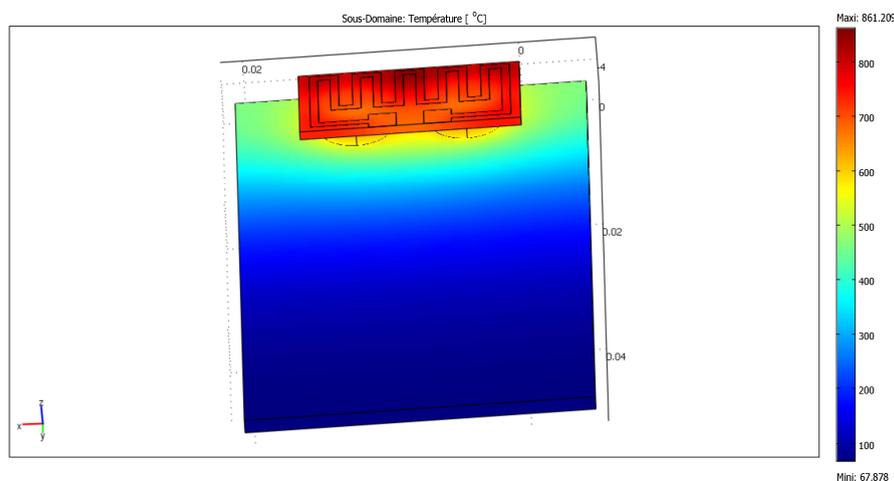


FIG. 2.36 – Simulation par éléments finis de la plateforme alumine avec une résistance chauffante de  $635 \mu\text{m}$  d'épaisseur et 2 colonnes de  $2 \text{ mm}$  de hauteur.

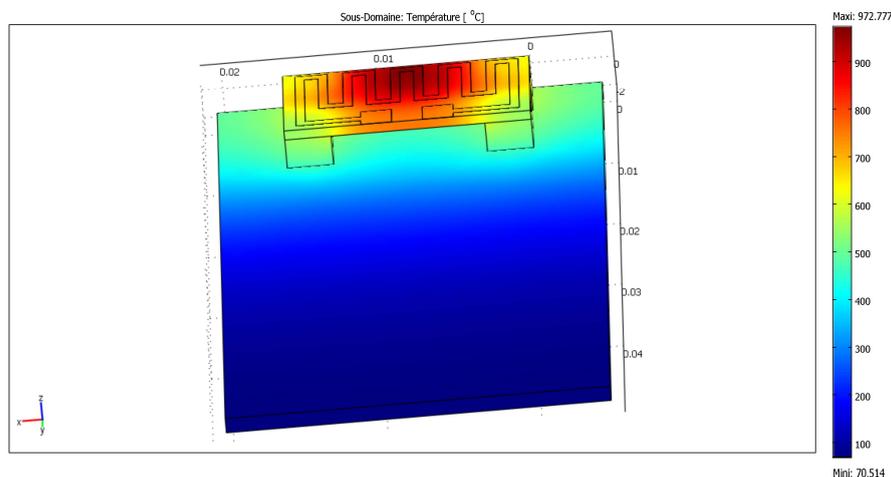


FIG. 2.37 – Simulation par éléments finis de la plateforme alumine avec une résistance chauffante de  $635 \mu\text{m}$  d'épaisseur et 4 plots d'alumine de  $2 \text{ mm}$  de hauteur et de  $3 \text{ mm}$  de côté.

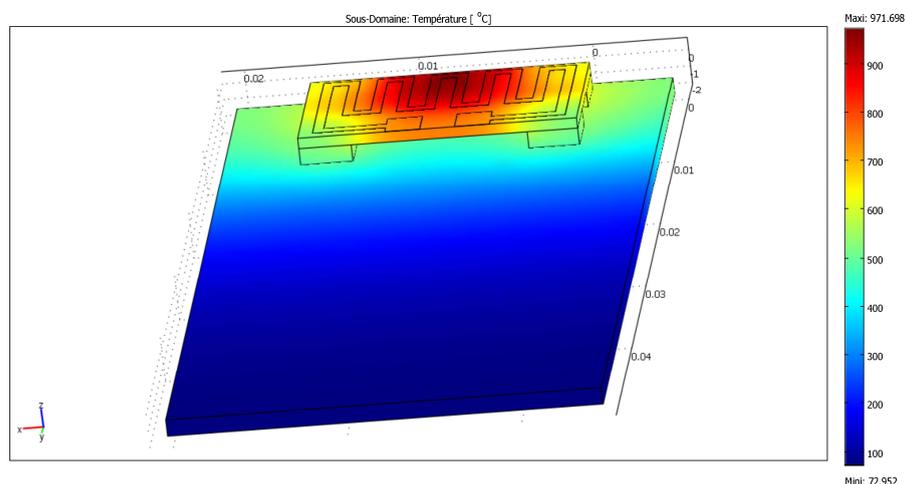


FIG. 2.38 – Simulation par éléments finis de la plateforme alumine avec une résistance chauffante de  $635 \mu m$  d'épaisseur et 4 plots d'alumine de  $1 mm$  de hauteur et de  $3 mm$  de côté.

Les résultats obtenus montrent que des plots carrés d'alumine de  $3 mm$  de côté aux quatre coins de la résistance chauffante permettent d'augmenter de près de  $100 \text{ }^\circ C$  la température au niveau du four, en augmentant de seulement  $10 \text{ }^\circ C$  la température au niveau de la connectique, par rapport à une structure avec colonnes creuses. De plus, du point de vue de la conception, la structure avec les plots est plus facile à réaliser et plus stable mécaniquement. Cette architecture est celle que nous utiliserons.

### 2.2.3 Cellule inox et connectique

Les plans du bâti ont été réalisés à l'aide du logiciel de dessin 3D "Google Sketchup". L'objectif final du projet étant d'intégrer la plateforme dans un pot d'échappement, nous avons décidé d'utiliser un matériau supportant des températures élevées, résistant mécaniquement et ayant une bonne tenue à la corrosion. Le bâti a donc été conçu en acier inoxydable (inox 316L). Les différentes parties de la plateforme sont présentées sur la figure 2.39.

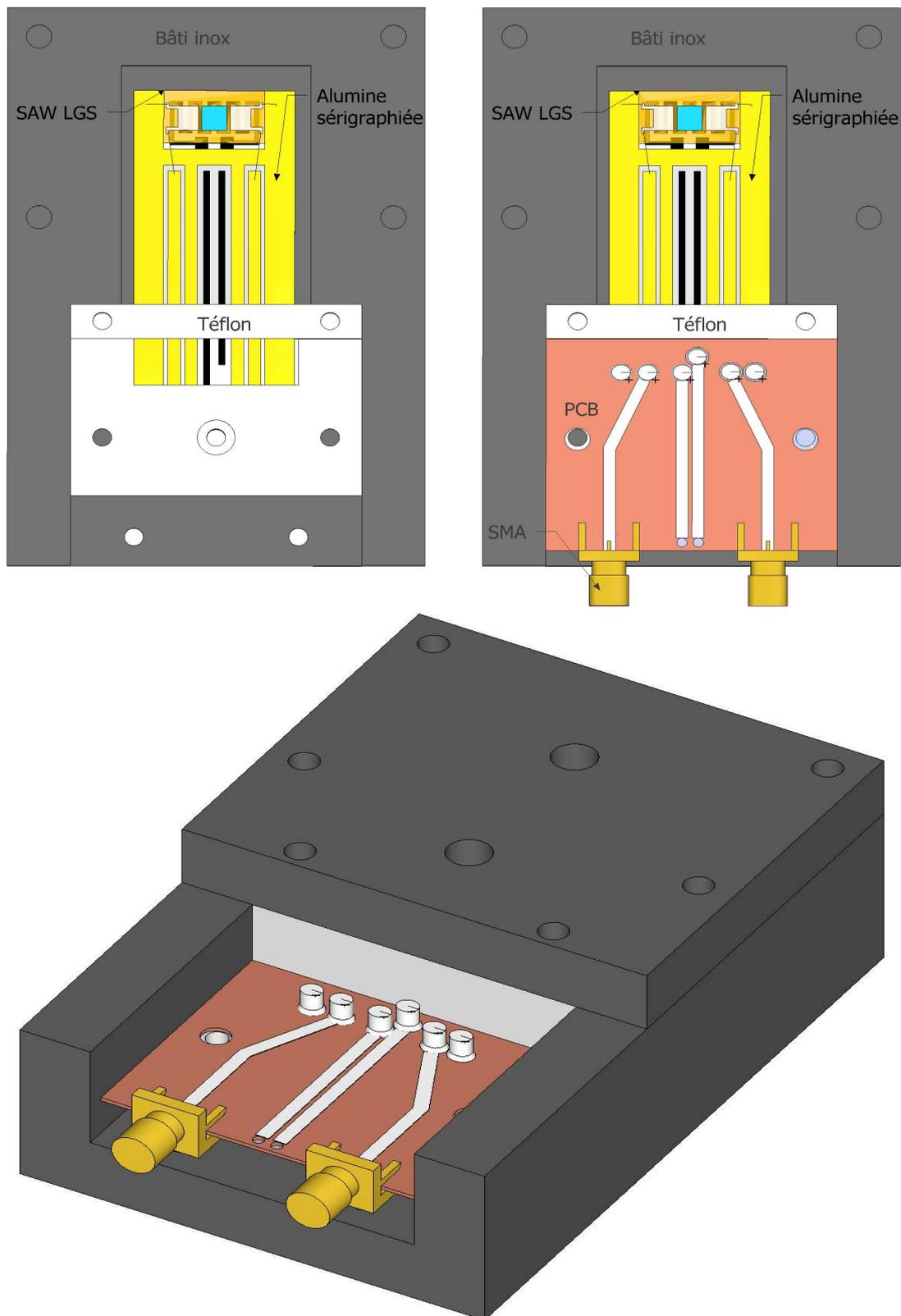


FIG. 2.39 – Vue de dessus des différentes parties de la plateforme de détection : bâti inox + téflon + plateforme alumine (haut gauche), bâti inox + téflon + plateforme alumine + connectique (haut droite) et vue en perspective de la cellule de détection complète (bas).

Le bâti en inox constitue à la fois une enceinte de protection du dispositif de détection et la masse électrique du système. Le support téflon sert de guide pour la plateforme alumine qui vient se positionner dessus et est maintenue immobile grâce à la deuxième pièce en téflon. La plaque de PCB double-face comporte des pistes conductrices adaptées  $50 \Omega$ , des connecteurs SMA ainsi que des pistes d'alimentation pour la résistance chauffante. Les contacts électriques entre le PCB et la plateforme alumine sont assurés par des pointes de touches à ressort.

Enfin, le capot permet d'isoler le système de l'extérieur et comporte une entrée et une sortie de gaz. On obtient alors l'assemblage final de dimensions  $37 \text{ mm} * 66 \text{ mm} * 96 \text{ mm}$  (figure 2.40). Toutes les pièces en inox et en téflon ont été usinées par Serge Destor (laboratoire IMS).

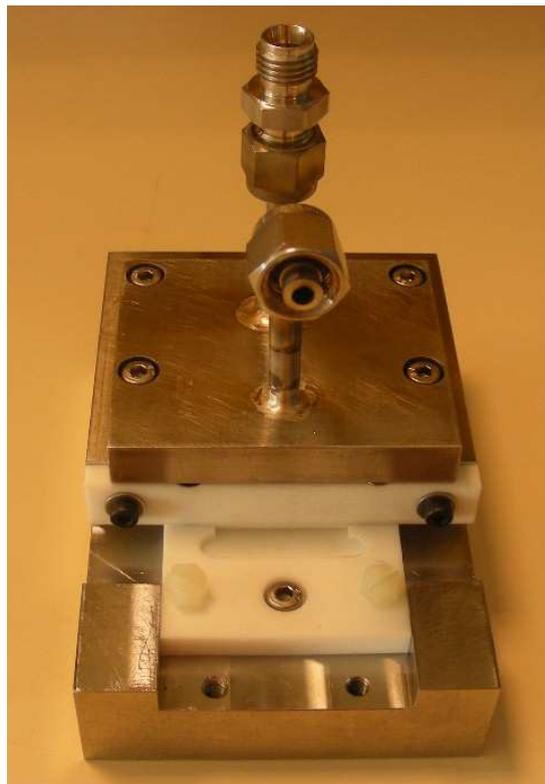


FIG. 2.40 – Photographie de la cellule de détection.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que les contraintes thermiques que doit supporter le dispositif de détection nécessitaient la conception d'une cellule adaptée. Le Langasite est le matériau choisi comme substrat piézoélectrique pour la réalisation du dispositif acoustique haute température. Diverses métallisations ont été déposées sur le LGS pour comparer les caractéristiques électriques des dispositifs. La métallisation Ti-Pt est celle qui a été retenue pour une utilisation à 400 °C. Pour accompagner le dispositif acoustique, une plateforme chauffante, un bâti en inox et une connectique adaptée ont été mis au point. L'ensemble sera testé en température et les résultats seront exposés dans le chapitre 4. Auparavant, nous aborderons dans le chapitre 3, l'étude de la couche sensible qui joue un rôle primordial dans le processus de détection de gaz.

# Chapitre 3

## Couches sensibles mésoporeuses

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Réalisation des couches sensibles mésoporeuses . . . . .</b>	<b>80</b>
3.1.1	Procédé Sol-Gel . . . . .	80
3.1.2	Protocoles de préparation des couches . . . . .	84
<b>3.2</b>	<b>Méthodes de dépôts . . . . .</b>	<b>85</b>
3.2.1	Procédés de masquage . . . . .	86
3.2.2	Dépôt par capillarité . . . . .	89
3.2.3	Bilan des différentes techniques de dépôt . . . . .	91
<b>3.3</b>	<b>Caractérisation des films minces mésoporeux . . . . .</b>	<b>91</b>
3.3.1	Ellipsométrie des couches mésoporeuses . . . . .	91
3.3.2	Caractérisations ellipsométriques et acoustiques . . . . .	97
<b>3.4</b>	<b>Détection de Composés Organiques Volatils . . . . .</b>	<b>102</b>

---

## Introduction

Ce chapitre est consacré au cœur de la partie détection du dispositif, à savoir la couche sensible. Les couches sensibles utilisées dans ce domaine sont de natures variables (couches polymères, oxydes métalliques...). Pour notre application, nous avons présenté dans la section 1.1.3 du chapitre 1, les différentes contraintes liées à l'environnement haute température. Les couches sensibles de type polymère sont totalement inappropriées puisqu'elles ne peuvent supporter des températures supérieures à 200 °C sous peine de passer de l'état vitreux à l'état visqueux.

Dans cette perspective, nous nous sommes orientés vers des matériaux inorganiques et plus particulièrement des oxydes métalliques mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm, intermédiaires entre les micropores (tailles de pores inférieures à 2 nm) et les macropores (tailles de pores supérieures à 50 nm). Leur matrice inorganique leur confère une importante stabilité mécanique, chimique et thermique. De plus, la grande surface spécifique de ces couches en font des candidats privilégiés pour la détection de gaz ou de particules puisque la sorption des espèces se fait dans tout le volume poreux du matériau, augmentant considérablement le nombre de sites potentiels d'interaction. La fonctionnalisation de ces couches est possible lors du procédé de synthèse, permettant une détection spécifique vis-à-vis des espèces cibles.

Les matériaux utilisés pour réaliser nos couches sensibles sont développés au sein du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris au Collège de France (Paris VI CNRS UMR 7574). Dans un premier temps, nous présenterons le procédé "Sol-Gel" utilisé pour préparer les solutions inorganiques à déposer sur les dispositifs acoustiques. Ensuite nous exposerons le protocole de synthèse des solutions d'oxyde de silicium et d'oxyde de titane, matériaux retenus pour démontrer la faisabilité de notre approche pour la plateforme dédiée en environnement sévère. Enfin, les différents procédés développés au Laboratoire IMS pour déposer des films minces sur le chemin de propagation des plateformes acoustiques sont détaillés. Il est nécessaire de souligner l'importance de la reproductibilité des dépôts dans le contrôle et la compréhension des mécanismes de détection.

## 3.1 Réalisation des couches sensibles mésoporeuses

### 3.1.1 Procédé Sol-Gel

Les méthodes de synthèse et d'élaboration du verre (à "basse température") sont regroupées sous l'appellation générique "Procédé Sol-Gel".

Cette technique permet, par hydrolyse-condensation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion. On dispose par ces méthodes de matériaux massifs, mais elles sont surtout bien adaptées à la réalisation de revêtements. Outre le fait de pouvoir réaliser des matériaux purement inorganiques, elles sont aussi bien adaptées à la synthèse de verres hybrides organo-minéraux ([45]). Le concept de nanocomposite hybride "organique-inorganique" est apparu dans les années 1980 avec l'expansion des procédés de chimie inorganique dite "douce".

Le procédé Sol-Gel fait intervenir des réactions chimiques d'hydrolyse et de condensation à des températures bien inférieures aux températures usuelles de mise en forme de matériaux vitreux. La synthèse est effectuée à partir d'alkoxydes de formule  $M(OR)_n$  où M est un métal (ou le silicium) et R un groupement organique alkyle  $C_nH_{2n+1}$ . Un des intérêts de ce procédé est que ces précurseurs existent pour un grand nombre de métaux et de non-métaux. Ils sont liquides ou solides et sont pour la plupart, solubles dans les solvants usuels. Il est donc possible de préparer des mélanges homogènes de monomères (précurseurs) ou d'oligomères. Les réactions chimiques sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau : l'hydrolyse des groupements alkoxy intervient tout d'abord, puis entre en compétition avec la condensation des produits hydrolysés qui conduit à la gélification du système.

Nous allons décrire ces deux réactions dans le cas du précurseur tétraéthoxysilane  $Si(C_2H_5O)_4$  (ou TEOS) qui correspond à un modèle pour les matériaux Sol-Gel. La figure 3.1 décrit l'hydrolyse sur les groupements alkoxy du précurseur. L'eau introduite dans une solution alcoolique de TEOS hydrolyse les groupements éthoxy en groupements silanols (Si-OH) et produit de l'éthanol. Cette réaction est catalysée en milieu basique et en milieu acide, sa vitesse est minimale à pH 7.

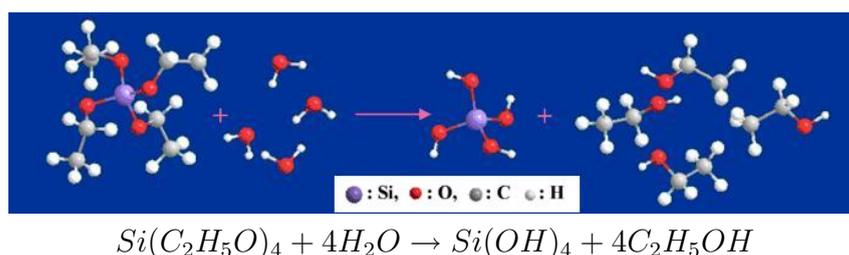


FIG. 3.1 – Réaction d'hydrolyse du précurseur tétraéthoxysilane [45].

La condensation (figure 3.2) forme un pont siloxane (Si-O-Si) à partir de la condensation de deux groupements silanols et libère une molécule d'eau. Elle peut aussi avoir lieu entre un groupement éthoxy et un groupement silanol pour former un pont siloxane et libérer une molécule d'éthanol.

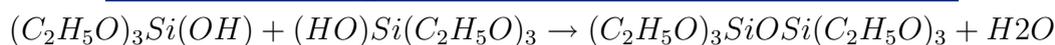
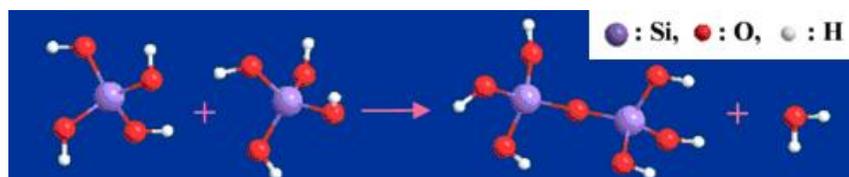


FIG. 3.2 – Réaction de condensation de deux groupes silanols [45].

Ces ponts siloxanes sont les unités de base du polymère inorganique. Dans les architectures moléculaires ainsi formées, la "brique" fondamentale est un tétraèdre ( $SiO_4^{4-}$ ) au centre duquel se trouve l'atome de silicium (figure 3.3). On retrouve aussi cette "brique" dans les verres à base de silice élaborés à haute température.

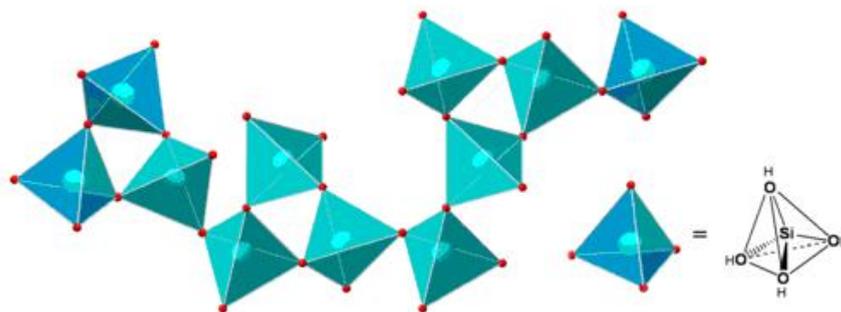


FIG. 3.3 – Architecture moléculaire réalisée à partir de tétraèdres ( $SiO_4^{4-}$ ) (les atomes d'hydrogène des groupements silanols ne sont pas représentés) [45].

La compétition entre hydrolyse et condensation conditionne l'équilibre entre le grossissement de particules denses et leur collage ; elle détermine ainsi, à l'échelle du nanomètre, la géométrie des structures formées. Cette compétition est contrôlable chimiquement par le pH et la salinité des solutions, lesquels modifient la vitesse des réactions et la charge superficielle des particules formées.

La souplesse du procédé Sol-Gel permet de mettre le matériau final sous diverses formes, parmi lesquelles les monolithes (matériaux massifs de quelques  $mm^3$  à quelques dizaines de  $cm^3$ ) et les films minces (de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres d'épaisseur).

Les deux types de procédés utilisés pour former des films minces, la centrifugation (ou "spin-coating") et le trempage (ou "dip-coating"), sont présentés sur la figure 3.4. Lors du dépôt sur un substrat par chacune de ces techniques, l'évaporation du solvant est une étape primordiale. En effet, juste après le dépôt et avant le traitement thermique, une grande partie du solvant s'est évaporée (l'étape de séchage des films minces est en général beaucoup plus courte que pour les matériaux massifs).

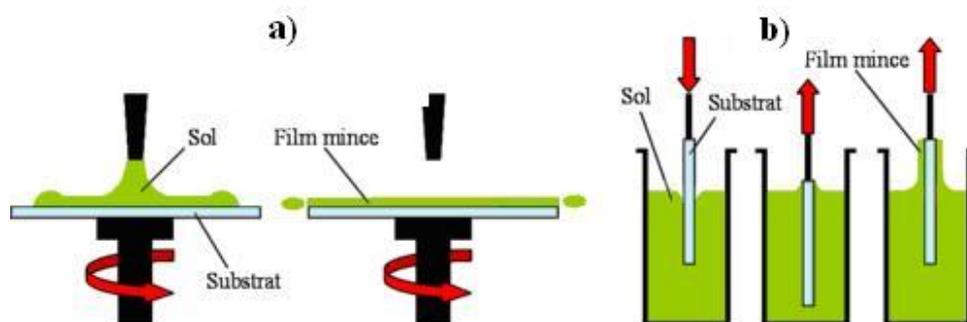


FIG. 3.4 – Principe de la centrifugation a) et du trempage b) pour le dépôt de films minces [45].

Dans le cas présent, les matériaux candidats pour le rôle de couche sensible doivent combiner une haute stabilité structurale, une géométrie des pores bien définie et une sorption élevée des molécules dans les pores.

Afin de contrôler au mieux les propriétés de surface de la couche (telles que l'hydrophobie, la polarité ou encore l'activité catalytique), la fonctionnalisation chimique de la matrice inorganique des matériaux mésoporeux semble être une voie intéressante.

De plus, l'importance de la nature des liaisons au sein des matériaux hybrides organique-inorganique a été démontrée. La préférence a été donnée aux liaisons stables et covalentes, permettant l'obtention de structures définies (porosité, taille des pores...) et reproductibles.

### 3.1.2 Protocoles de préparation des couches

Plusieurs solutions inorganiques d'oxyde de silice et d'oxyde de titane ont été préparées puis déposées pour ces travaux. Les constituants utilisés pour ces solutions ainsi que leurs quantités respectives sont présentés dans le tableau suivant 3.1 :

CONSTITUANTS (masse en g)	TEOS	EtOH	H2O (pH 2M/36)	F127	CTAB	Ti5E = 1MTiCl4+5MEtOH
Masse molaire (g/mol)	208	46	18	13900	365	TiCl4 190
<b>SOLUTIONS SiO2</b>						
SiO2 dense = S	2.172	16.8	0.94	0.05		
SiO2 petit pores = CS14	2.124	16.4	0.92		0.521	
SiO2 larges pores = FS5	2.1	16.28	0.91	0.703		
<b>SOLUTIONS TiO2</b>						
TiO2 dense = T		15	1.47	0.07		3.44
TiO2 poreux = FT5		20.66	1.45	0.56		3.347

TAB. 3.1 – Préparation des solutions à base de  $SiO_2$  et de  $TiO_2$ .

Ces solutions ont été préparées au LCMCP. La solution de silice n'étant pas stable au-delà de trois ou quatre jours, elle est divisée en deux solutions A et B, une contenant les tensioactifs (et l'autre sans), et elles sont mélangées juste avant le dépôt.

Le protocole utilisé pour déposer une couche sensible mésoporeuse sur le chemin de propagation des dispositifs acoustiques est le suivant :

- nettoyage du capteur dans un bain d'acétone (5 min) puis d'éthanol (5 min),
- UV ozone (longueurs d'ondes 184 nm et 254 nm, puissance de  $30 \text{ mW.cm}^{-2}$ , insolation 10 min), cela favorise la mouillabilité des solutions sur le substrat,
- dépôt localisé de la solution à température et humidité relative ambiantes (environ  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  et 45 % d'humidité),
- hydratation de la couche par stockage dans une cloche à humidité saturée en NaCl à 75 %,
- étuvage à  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 24h pour évaporer les solvants,
- cuisson de la couche selon un profil de température adapté, généralement une montée de  $1 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$  de l'ambiante à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , puis un palier de 1h à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  et une descente de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  à l'ambiante à  $1 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ ,
- caractérisation de l'épaisseur et de l'indice de réfraction de la couche sensible par ellipsométrie,
- caractérisation électrique sous analyseur de réseau ( $S_{ij}$ ) du dispositif acoustique doté de la couche mésoporeuse.

Les toutes premières plateformes à ondes de Love avec couche sensible mésoporeuse ont été réalisées par Florence Razan (dans le cadre de ses travaux de thèse à l'IMS [5]) et par Cédric Boissière (LCMCP). Les réponses ainsi obtenues avec des capteurs soumis à des faibles concentrations de vapeurs organiques (éthanol et toluène), ont montré une forte sensibilité des dispositifs. Cependant les premières couches déposées présentaient des effets de bords structuraux non négligeables et des épaisseurs de films inhomogènes. Dans un souci de reproductibilité et de contrôle, de nouveaux protocoles de dépôts spécifiques à nos applications ont été développés.

## 3.2 Méthodes de dépôts

Les critères déterminants liés au dépôt de la couche sensible sont les suivants :

- une bonne adhésion de la couche sur le dispositif à ondes acoustiques,
- la maîtrise du positionnement, de l'épaisseur et de la largeur de la couche (figure 3.5),
- la compatibilité du process de dépôt avec le dispositif acoustique,
- la compatibilité du film obtenu avec la propagation des ondes acoustiques,
- la reproductibilité du procédé.

Plusieurs techniques ont été envisagées en parallèle de manière à trouver le meilleur compromis pour notre application (l'objectif final est de pouvoir évaluer les capacités de détection de ces couches sensibles vis-à-vis d'espèces cibles comme l'humidité et les composés organiques volatils (COV)).

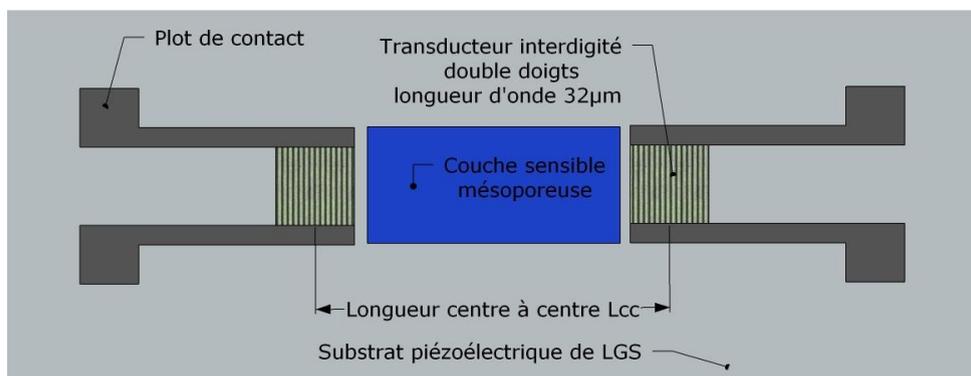


FIG. 3.5 – Schéma du dispositif à ondes acoustiques et emplacement de la couche sensible mésoporeuse.

## 3.2.1 Procédés de masquage

### 3.2.1.1 Masquage par Kapton©

La quasi-totalité du dispositif est recouverte de Kapton (sous forme de ruban adhésif de  $50 \mu\text{m}$  d'épaisseur) assurant le rôle de masque, de manière à laisser uniquement le chemin de propagation acoustique libre. La couche sensible est ensuite déposée par centrifugation puis le masque est enlevé rapidement (pour éviter la structuration de la couche sur le masque) et le dispositif subit enfin un profil de cuisson adapté à la structuration de la couche sans pour autant détériorer le capteur. L'avantage du Kapton est qu'il est facile à appliquer, résiste à des températures jusqu'à  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , supérieures à celles admises par les autres adhésifs, et n'altère pas le substrat lorsqu'il est enlevé. Le premier cliché de la figure 3.6 montre l'aspect de la couche déposée (la partie dorée correspond à une ligne métallique). Nous observons une irisation des couleurs provenant du centre et vers l'extérieur, due à l'effet de centrifugation du dépôt. Le deuxième cliché présente la limite entre la couche mésoporeuse et le substrat non recouvert. Une rupture relativement "franche" est observée.

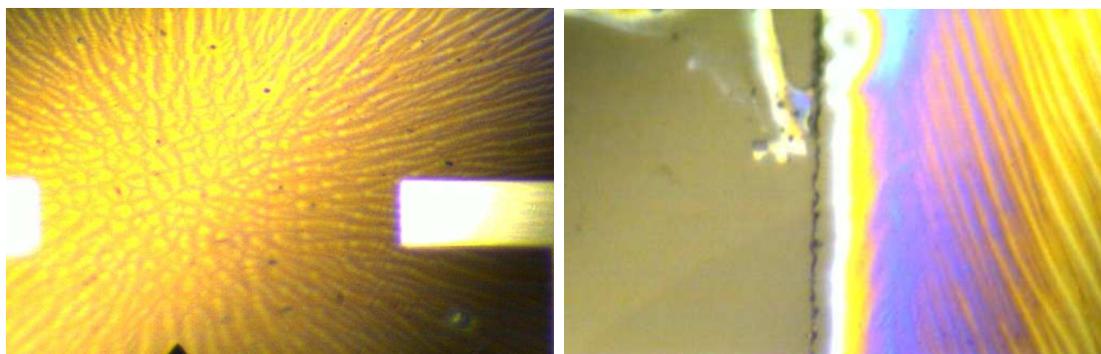


FIG. 3.6 – Image microscope électronique Polyvar, grossissement  $\times 2$ , d'une couche de  $\text{TiO}_2$  déposée par spin coating et masquage Kapton : zone de dépôt (gauche) et limite substrat nu/couche mésoporeuse (droite).

La mesure de l'épaisseur des couches déposées est effectuée au moyen d'un profilomètre à pointe VEECO Dektak 150. Dans le cas de la méthode de dépôt par masquage au Kapton et du dépôt par centrifugation (1000 rpm/s, puis 30 s à 4000 rpm), on obtient une épaisseur de l'ordre de 180 nm (figure 3.7). L'avantage de cette méthode est sa simplicité, sa rapidité et son faible coût. L'étape critique de cette technique est la rapidité avec laquelle on enlève le Kapton après avoir enduit le substrat de solution.

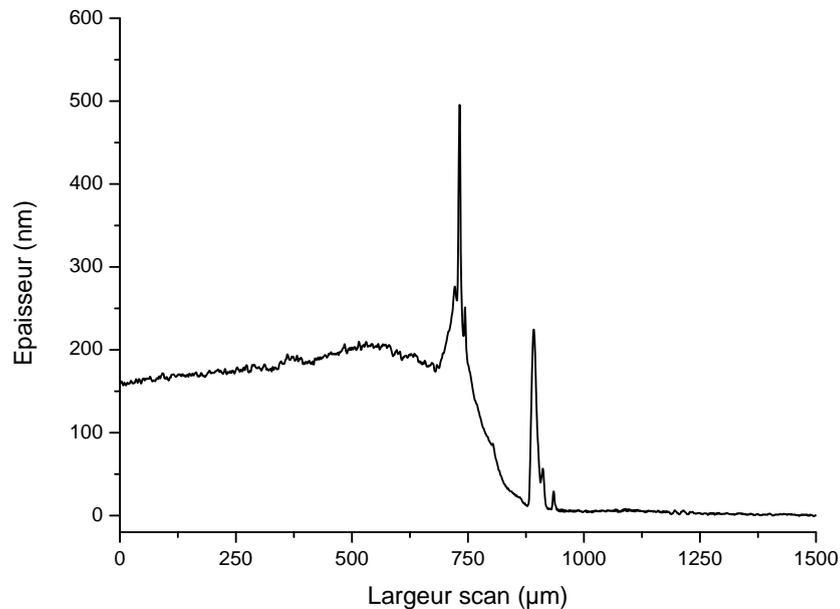


FIG. 3.7 – Épaisseur d'environ 180 nm d'une couche de  $TiO_2$ , déposée par la technique du masquage Kapton, obtenue par un profilomètre à pointe.

En effet, la structuration des films mésoporeux est assez rapide (de quelques secondes à une minute) et nécessite une haute humidité relative (75 % environ), il est donc important d'enlever le Kapton dès les premières secondes qui suivent le dépôt et de mettre le dispositif dans une cloche à humidité. Le dépôt est rapide et "propre" mais la précision est limitée par les manipulations, et la reproductibilité est faible. Pour pallier ce problème, nous nous sommes orientés vers deux autres techniques : la photolithographie et le dépôt par capillarité.

### 3.2.1.2 Masquage par photolithographie

Dans cette partie, le but est toujours de masquer les transducteurs et les contacts électriques du dispositif pour déposer la couche sensible uniquement sur le chemin acoustique (entre les transducteurs). Nous nous sommes inspirés du procédé de photolithographie classique. Le protocole est constitué de plusieurs étapes :

- nettoyage du substrat par traitement chimique et UV ozone,
- réglage de l'accélération et de la vitesse de rotation de la tournette en fonction de l'épaisseur de résine souhaitée,
- dépôt de la résine photosensible négative SU8,
- masquage du substrat et insolation UV (le temps d'insolation et la puissance de la lampe sont à prendre en compte selon la nature de la résine pour optimiser la qualité du motif),

- révélation du motif par un rinçage chimique,
- cuisson et dégradation de la résine à 400 °C,
- dépôt de la couche sensible par centrifugation ou trempage,
- cuisson du film mésoporeux,
- "lavage" chimique de la résine restante dans un bain à ultrasons de "Remover PG".

Plusieurs résines photosensibles ont été testées pour ce process : la résine négative SU8, les résines positives Shipley 1818 ou encore AZ1518. Néanmoins, ces deux dernières n'ont pas supporté les traitements thermiques pendant l'étape de cuisson de la couche mésoporeuse. La matrice de la résine SU8 étant de type époxy, elle résiste relativement bien aux traitements thermiques de ce type (malgré une utilisation prévue pour environ 200 °C maximum). Des dépôts de 1  $\mu\text{m}$  de résine SU8 ont donc été réalisés. Une montée lente de la température ambiante jusqu'à 400 °C, avec un gradient thermique de 1 °C.min<sup>-1</sup>, permet de réduire l'épaisseur initiale de 1  $\mu\text{m}$  à quelques dizaines de nanomètres.

Après avoir déposé la solution sur le chemin de propagation disponible et mis le substrat pendant quelques heures dans une cloche à humidité, l'ensemble est de nouveau placé dans un four pour structurer le film mésoporeux (à environ 400 °C). Le film recouvrant tout le substrat apporte un stress supplémentaire à la fine couche de SU8 restante. Pendant la cuisson de la couche mésoporeuse, cette contrainte massique s'ajoute à la contrainte thermique et détériore la résine. Il suffit ensuite de placer le dispositif dans un bain à ultrasons avec un solvant permettant de dissoudre la SU8 pour obtenir le dispositif acoustique avec la couche sensible mésoporeuse localisée sur la zone souhaitée.

Dans ce procédé de photolithographie, l'étape importante est la première cuisson de la résine qui permet d'obtenir une couche de SU8 plus fine que l'épaisseur du film mésoporeux que l'on va déposer. Ainsi, elle se fissurera lors de la cuisson et il sera alors possible de la dissoudre dans le "Remover PG". A l'issue de ce process, notre substrat est recouvert par la couche sensible mésoporeuse, déposée à l'endroit voulu (figure 3.5). L'avantage principal de cette technique réside dans sa précision et sa reproductibilité.

La figure 3.8 présente la courbe profilométrique d'un dépôt utilisant la photolithographie comme technique de masquage. Avec les mêmes paramètres de dépôt que précédemment (1000 rpm/s, puis 30 s à 4000 rpm), une épaisseur d'environ 130 nm est obtenue avec un faible effet de bord. La vue de dessus à la limite entre la couche mésoporeuse et la partie non recouverte est identique à celle obtenue pour le dépôt par Kapton (figure 3.6). Ce procédé est beaucoup plus contraignant et coûteux que le dépôt utilisant le Kapton, néanmoins il permet d'obtenir une marche nette et de traiter des séries dans un contexte industriel.

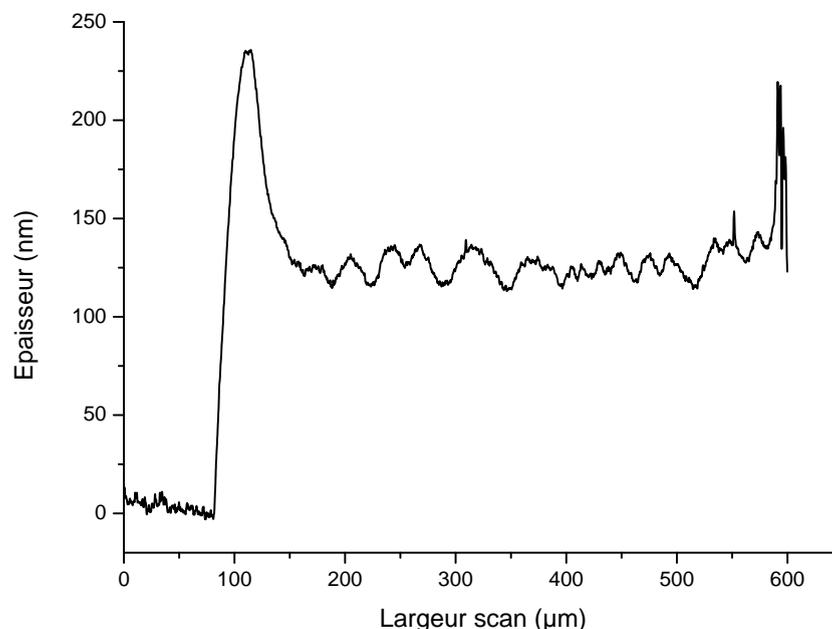


FIG. 3.8 – Épaisseur d'environ 130 nm d'une couche de  $TiO_2$ , déposée par masquage photolithographique, obtenue par un profilomètre à pointe.

### 3.2.2 Dépôt par capillarité

Les techniques que nous avons présentées précédemment nous ont permis de déposer des couches sensibles sur nos dispositifs. Le masquage par Kapton est simple mais présente une reproductibilité limitée. La photolithographie est plus précise et reproductible mais elle est plus longue à mettre en œuvre et nécessite un matériel lourd et coûteux. Nous avons choisi d'expérimenter une autre méthode qui repose sur la capillarité. Un banc de dépôt dédié a été développé au sein de l'équipe (figure 3.9).

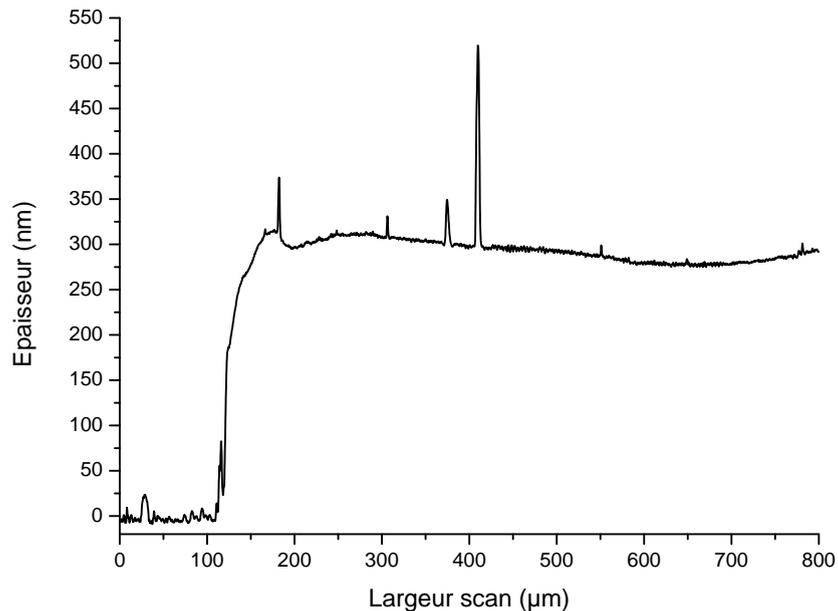
Le banc de dépôt se compose :

- d'un bâti fixe en aluminium,
- d'un porte substrat,
- d'un plateau mobile permettant un déplacement horizontal dans une gamme de vitesse s'étendant de 1 à 10 cm/min,
- d'un dispenseur fixé sur le plateau mobile,
- d'une interface informatique pilotant la vitesse du plateau mobile par un moteur pas à pas.



FIG. 3.9 – Banc de dépôt par capillarité.

Le déplacement du plateau est piloté par un logiciel développé par Jean-Luc Lachaud, Ingénieur d'Étude au laboratoire IMS. Le liquide peut être dispensé sur le substrat par un pousse-seringue (débit contrôlé, du  $\mu L.h^{-1}$  au  $mL.min^{-1}$ ), ou par tout autre support possédant une pointe creuse ou absorbante pouvant être imbibée de solution (comparable au fonctionnement d'un stylo). On obtient ici un dépôt d'environ 300 nm avec une marche franche et régulière (figure 3.10).

FIG. 3.10 – Épaisseur d'environ 300 nm d'une couche de  $TiO_2$ , déposée par capillarité, obtenue par un profilomètre à pointe.

L'épaisseur est nettement supérieure à celles obtenues avec les autres techniques car nous n'avons pas à ce jour optimisé les paramètres. La technique est toujours en cours d'amélioration, néanmoins on perçoit déjà sa simplicité et sa rapidité d'utilisation.

### 3.2.3 Bilan des différentes techniques de dépôt

Les différentes techniques que nous avons mises au point afin de déposer nos couches sensibles sur la zone active de la plateforme acoustique viennent d'être présentées. Les avantages et les inconvénients de chacune d'elles sont récapitulés dans le tableau 3.2.

	Coût	Facilité process	Reproductibilité	Etat de surface	Effet de bord	Développement durable
<b>Kapton</b>	+++	+++	+	++	++	+++
<b>Photolithographie</b>	+	+	+++	++	+++	+
<b>Capillarité</b>	++	++	++	++	+++	+++

TAB. 3.2 – Tableau récapitulatif des techniques de dépôts développées.

Dans un premier temps, nous nous efforçons de montrer la faisabilité d'un tel assemblage et c'est la raison pour laquelle la technique de dépôt par Kapton est privilégiée : elle associe rapidité de process et facilité de mise en œuvre. Les autres techniques ont été élaborées en parallèle pour répondre à des attentes industrielles (précision et reproductibilité). Le dépôt par capillarité semble adapté mais nécessite encore d'approfondir le réglage des paramètres tels que la quantité de solution à déposer ou la vitesse de dépôt. La photolithographie, quant à elle, allie de très bonnes précision et reproductibilité, mais elle est plus longue et plus coûteuse à mettre en place pour des petites séries.

## 3.3 Caractérisation des films minces mésoporeux

### 3.3.1 Ellipsométrie des couches mésoporeuses

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation optique de surface fondée sur le changement d'état de polarisation de la lumière, par réflexion sur la surface plane d'un échantillon. L'ellipsométrie est largement mise en œuvre pour la caractérisation des milieux isotropes. On peut citer, parmi ses nombreuses applications ([46]) :

- la mesure des constantes optiques des matériaux,
- la mesure de l'épaisseur de couches minces (du nanomètre au micromètre) telles que les couches antireflets, couches d'or, de silice ou de silicium dans les circuits intégrés,
- le suivi in-situ de la croissance d'une couche,

- la caractérisation des interfaces liquide-solide ou liquide-liquide,
- l'analyse des couches de protection (électrodéposition, dépôt plasma, polymères), des traitements de surface par recuit (application dans la métallurgie),
- la mesure de rugosité d'une surface.

Une isotherme de sorption est définie, à une température donnée, comme la relation entre le quantité de gaz adsorbée dans le matériau étudié et la pression relative de ce même gaz dans le milieu. Les différentes formes d'isothermes de physisorption (classification BET) et leurs possibles hystérèses sont présentées sur la figure 3.11). Les isothermes sont souvent utilisées pour déterminer les constantes thermodynamiques (comme la chaleur de sorption) et les cinétiques d'adsorption/désorption.

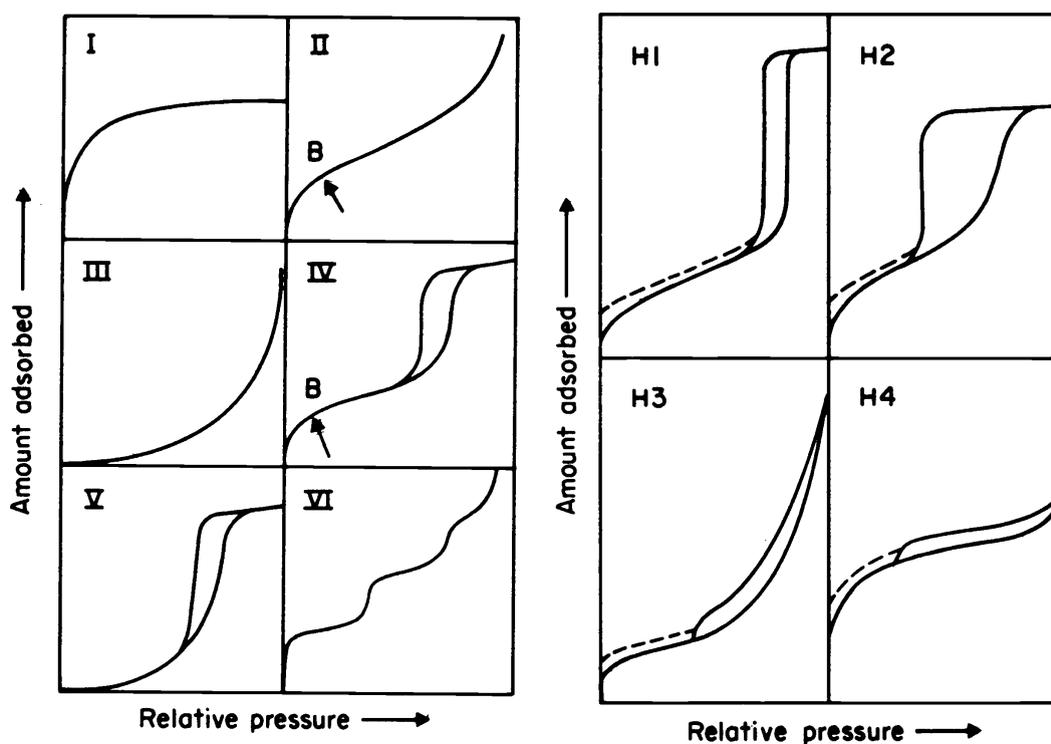


FIG. 3.11 – Principales courbes de physisorption (gauche) et variantes d'hystérèses possibles pour le type IV (droite) pour des matériaux poreux en fonction de la pression relative du gaz sorbé [47].

Pour nos matériaux, nous obtenons des isothermes de type IV avec des formes d'hystèreses du type H1 et H2. Les différentes étapes de la sorption de gaz dans le matériaux poreux sont décrites par la figure 3.12. Le début de la courbe de sorption est attribué à l'adsorption d'une monocouche de molécules de gaz (figure 3.12 (2)).

La partie de la courbe en pointillés à basse pression (3.11) s'explique généralement par la présence de micropores qui absorbent très facilement les molécules de gaz environnantes. Les molécules de gaz s'empilent à la surface des pores pour former un assemblage multicouche courbé (figure 3.12 (3)).

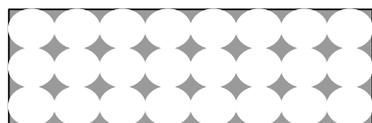
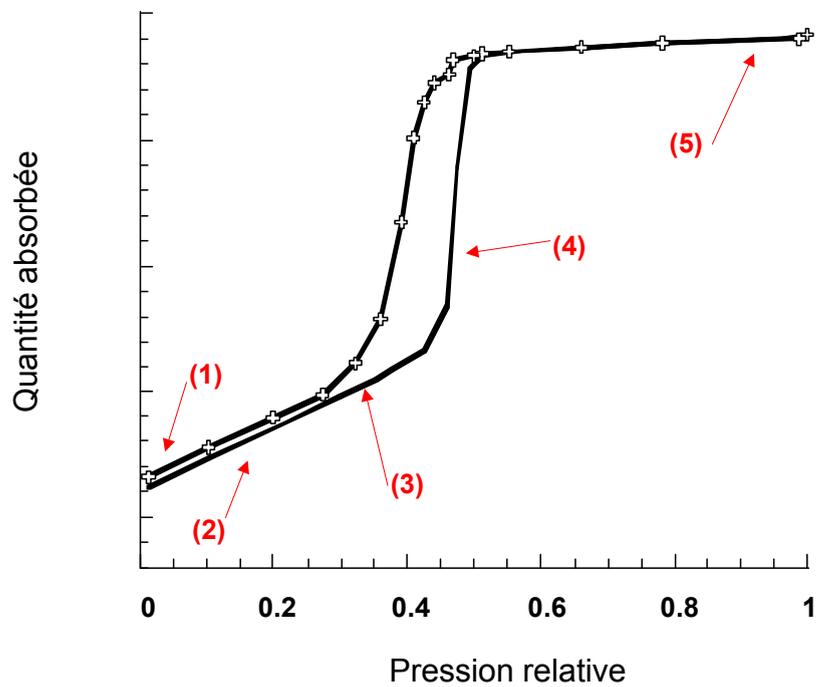
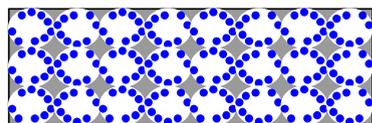
Par la suite, la zone de condensation capillaire est atteinte. Dans cette partie, l'énergie pour maintenir l'empilement des molécules courbé à la surface du pore devient trop importante et provoque la condensation des molécules de gaz contenues dans le pore sous la forme d'une goutte "unique" (figure 3.12 (4)).

En continuant d'augmenter la pression de vapeur, on remplit les pores jusqu'à saturation (figure 3.12 (5)). On atteint alors un palier à haute pression partielle. La porosité totale du matériau correspond au rapport du volume de gaz sorbé sur le volume du film.

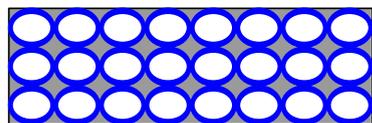
Les mesures d'ellipsométrie ont été réalisées avec la collaboration de Cédric Boissière, Chargé de Recherches CNRS au LCMCP (Collège de France, Paris). Les dépôts ont été réalisés sur des dispositifs acoustiques à ondes de Love selon le procédé de masquage par Kapton, exposé précédemment. Par la suite, le substrat est disposé dans une chambre hermétique dans laquelle l'humidité est contrôlée à l'aide d'un logiciel d'asservissement et mesurée par un capteur résistif. Les mesures ont été réalisées par paliers de 2 % d'humidité de 5 % à 95 % d'humidité relative (HR).

L'humidité relative est définie par :

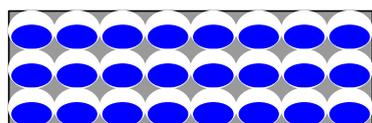
$$HR(\%) = \frac{P_{vapeur}}{P_{saturante}(T)} * 100 \quad (3.1)$$

(1) Matériau poreux,  $P/P_0 = 0$ 

(2) Monocouche de molécules de gaz sorbées



(3) Multicouche de molécules de gaz sorbées



(4) Condensation capillaire

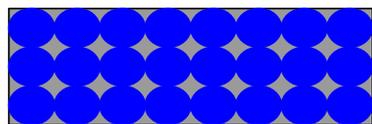
(5) Saturation de la couche poreuse,  $P/P_0 = 1$ 

FIG. 3.12 – Les différentes étapes de la sorption d'un gaz dans un matériau poreux.

La figure 3.13 présente l'isotherme de sorption d'eau d'une couche mésoporeuse de  $TiO_2$  à 18 °C. On constate que la répartition de la taille des pores est homogène : la forme des pores est ellipsoïdale ( $5.7 \text{ nm} * 7.5 \text{ nm}$ ) du fait du processus de structuration, avec des micro-canaux cylindriques ( $4.4 \text{ nm} * 5.7 \text{ nm}$ ) (figure 3.14).

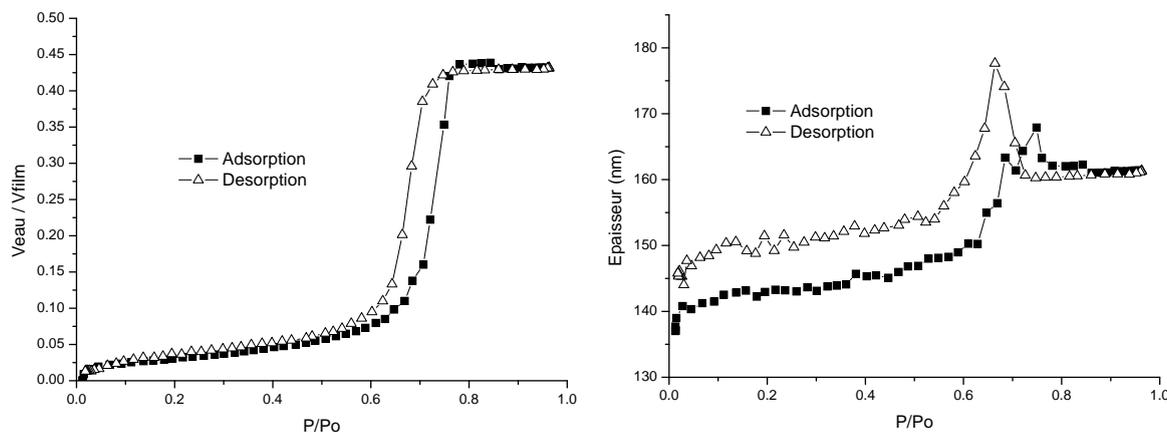


FIG. 3.13 – Isotherme de sorption (gauche) et épaisseur du film (droite) en fonction de la pression partielle relative, sur un dispositif à ondes de Love avec une couche mésoporeuse de  $TiO_2$  de 140 nm.

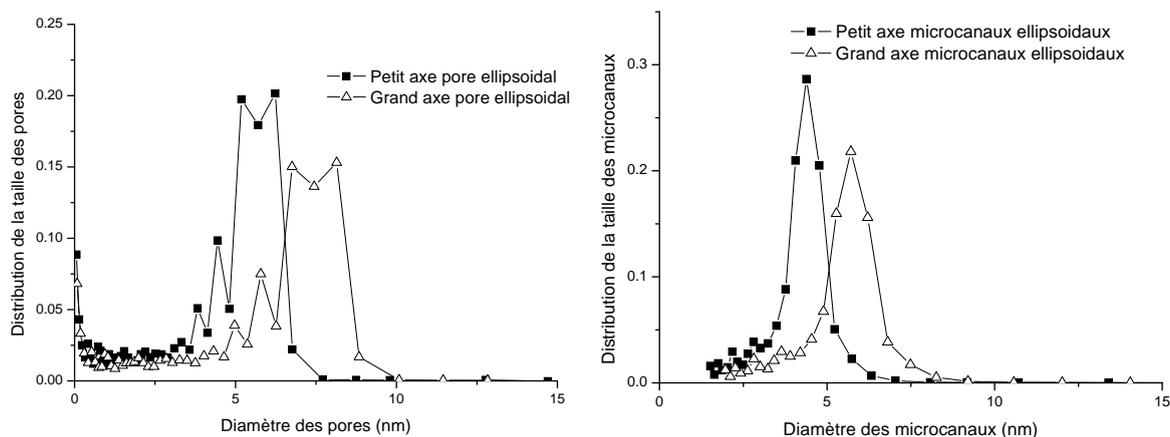


FIG. 3.14 – Répartition de la taille des pores (gauche) et des microcanaux liant les pores (droite), sur un dispositif à ondes de Love avec une couche mésoporeuse de  $TiO_2$  de 140 nm.

L'isotherme obtenue est de type IV selon la classification BET (figure 3.11), ce qui suggère la prépondérance mesopores dans la couche. En effet, l'isotherme de type IV est caractérisée par son hystérèse associée à la condensation capillaire qui a lieu dans les mésopores ([47]).

La porosité de la couche observée est d'environ 45 % d'après le plateau de l'isotherme de sorption (pour  $P/P_0$  compris entre 0.8 et 1) et on voit nettement le phénomène de contraction capillaire, vers  $P/P_0 = 0.7$  (correspond à une humidité relative HR=70 %), sur la courbe montrant l'évolution de l'épaisseur du film (environ 150 nm) en fonction de l'humidité relative.

Des couches de  $SiO_2$  ont aussi été déposées. Voici les résultats obtenus pour une couche de silice "FS" (lors de la préparation de la solution, le tensio-actif est le F127 d'où la dénomination de silice FS). Pour cette couche FS, on obtient aussi une porosité d'environ 45 %. Dans ce cas, la condensation capillaire intervient à  $P/P_0 \approx 0.6$ , et est moins abrupte que pour la couche de  $TiO_2$  (figure 3.13).

On constate aussi que l'épaisseur de la couche de  $SiO_2$  diminue quand la pression augmente (3.15), contrairement à l'épaisseur de la couche de  $TiO_2$  qui augmente avec la pression (3.13). La couche de  $TiO_2$  étant cristallisée, on suppose que lorsque l'on augmente l'humidité relative, les molécules d'eau, en plus de se sorber dans les pores, s'insèrent entre les cristaux et ont tendance à faire gonfler la couche. Ce comportement est commun aux matériaux comportant des cristaux. La couche de  $SiO_2$  n'est pas cristallisée, l'augmentation de l'humidité relative ne se traduit alors que par l'adsorption de l'eau qui applique une tension à la surface des pores diminuant ainsi l'épaisseur du film.

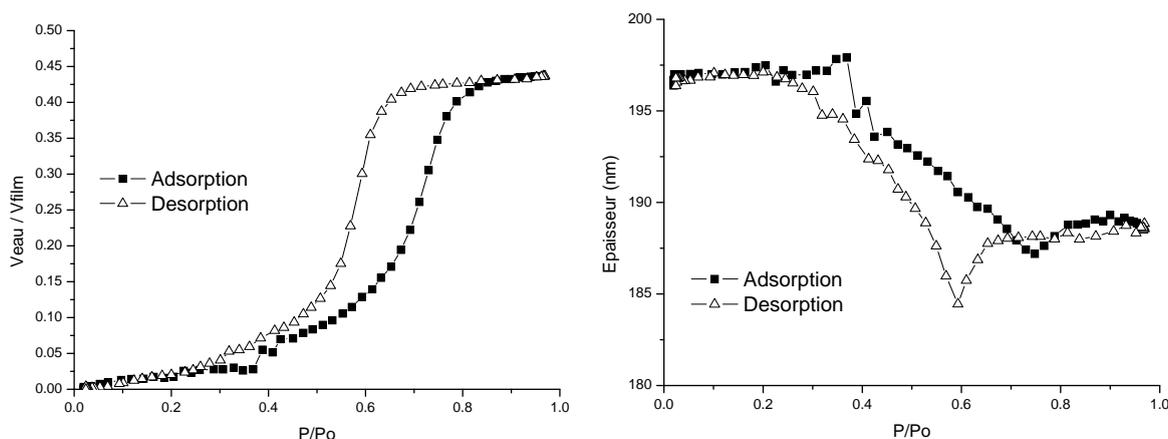


FIG. 3.15 – Isotherme de sorption (gauche) et épaisseur du film (droite) en fonction de la pression partielle relative, sur un dispositif à ondes de Love avec une couche mésoporeuse de  $SiO_2$  de 195 nm.

La couche a une épaisseur d'environ 195 nm et la répartition de la taille des pores et des canaux (figure 3.16) est plus dispersée que dans la couche de  $TiO_2$  (figure 3.14), ce qui est en accord avec le fait que la contraction capillaire intervient sur une plage d'humidité relative plus grande (entre 50% et 80% d'humidité relative pour la couche de  $SiO_2$  et entre 65% et 80% pour la couche de  $TiO_2$ ).

La majorité des pores ont une forme ellipsoïdale de taille  $4.3 \text{ nm} * 6.6 \text{ nm}$ , et  $2.5 \text{ nm} * 3.8 \text{ nm}$  pour les canaux (figure 3.16). Il est à noter que la courbe de répartition montre un nombre de micropores (de taille inférieure à 2 nm) non négligeable, signifiant que la structuration n'a pas eu lieu dans des conditions optimales. Les couches de silice poreuse sont très sensibles à l'humidité, aussi bien pendant le dépôt que pendant la phase de structuration précédant la cuisson. Si les couches ne sont pas assez hydratées, il peut y avoir formation de micropores. Dans le contexte de nos travaux, on cherche à éviter la formation de ces micropores car ils se remplissent facilement et rapidement de toute pollution environnante et il est assez difficile de désorber cette pollution.

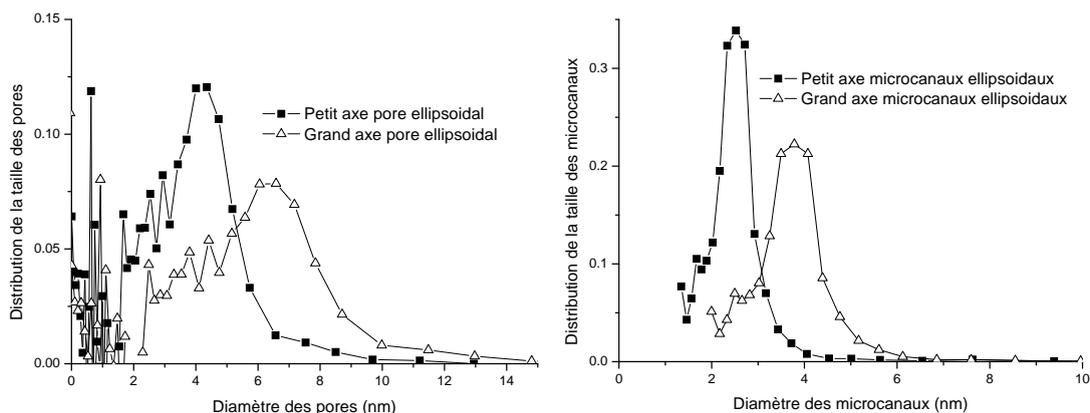


FIG. 3.16 – Répartition de la taille des pores et des microcanaux liant les pores sur un dispositif à ondes de Love avec une couche mésoporeuse de  $SiO_2$  FS de 195 nm.

### 3.3.2 Caractérisations ellipsométriques et acoustiques

#### 3.3.2.1 Caractérisations ellipsométriques

Dans cette partie, nous avons utilisé les dispositifs acoustiques à ondes de Love en tant que dispositif de détection permettant un suivi en temps réel de la sorption du gaz dans la couche mésoporeuse. Pour se faire, on dépose un film sensible de  $TiO_2$  sur un dispositif acoustique à ondes de Love, avec une couche guidante de  $SiO_2$  de  $4.3 \mu\text{m}$  et fonctionnant à 117 MHz. Les résultats de caractérisation obtenus par ellipsométrie sur la couche de  $TiO_2$  (figures 3.17 et 3.18) sont présentés ci-après.

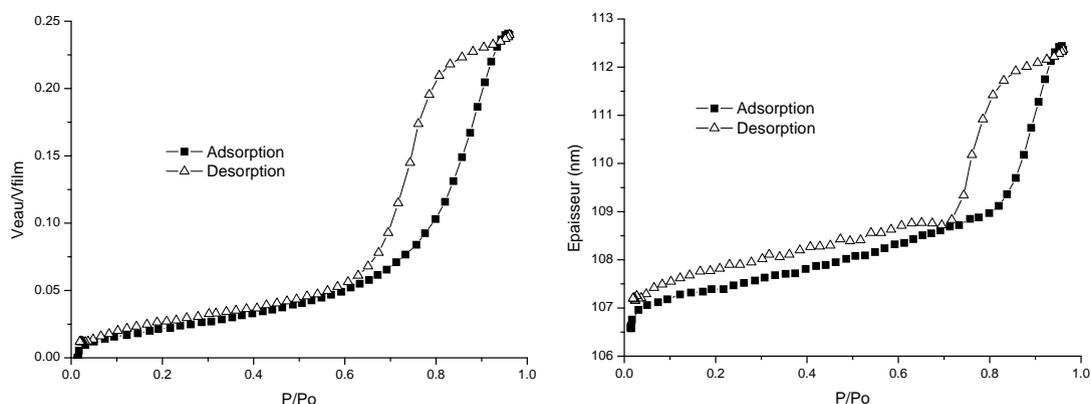


FIG. 3.17 – Isotherme de sorption (gauche) et épaisseur du film (droite) en fonction de la pression partielle relative, sur un dispositif à ondes de Love avec une couche mésoporeuse de  $TiO_2$  de 107 nm, par ellipsométrie.

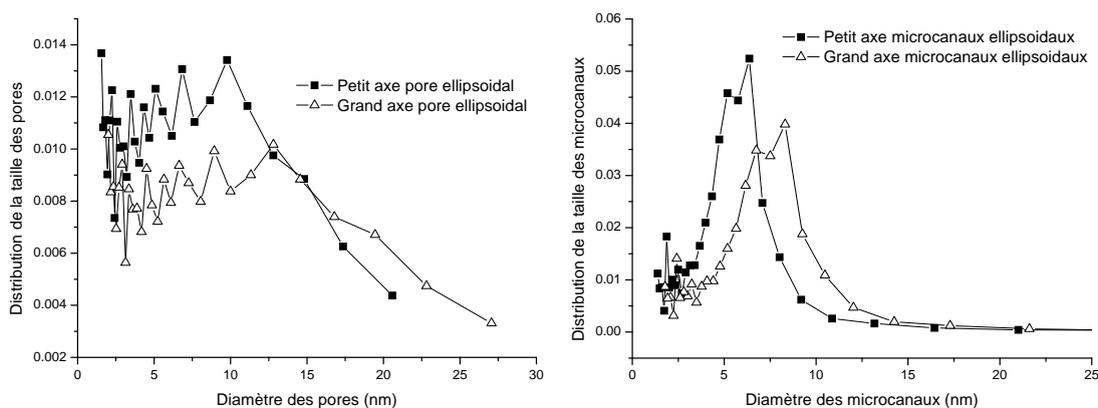


FIG. 3.18 – Répartition de la taille des pores et des microcanaux liant les pores sur un dispositif à ondes de Love avec une couche mésoporeuse de  $TiO_2$  de 107 nm, par ellipsométrie.

Par comparaison avec la couche de  $TiO_2$  précédente (figures 3.13 et 3.14), on constate, sur l'isotherme de sorption, un domaine de contraction capillaire plus large ainsi qu'une répartition moins homogène des pores. Pendant la cuisson de la couche, le gradient thermique était de  $4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  au lieu de  $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et le plateau à  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  a duré 5 h au lieu d'1 h. Il en résulte une cristallisation plus avancée de la matrice inorganique et donc une structure moins poreuse (seulement 25 % de porosité au lieu de 45 % pour la première couche de  $TiO_2$ ). Le gradient thermique, la température maximale et le temps de cuisson sont des paramètres déterminants pour la structure finale de la couche ([48]).

### 3.3.2.2 Caractérisations acoustiques

Le dispositif acoustique, placé dans une cellule de test, a été monté dans une configuration oscillateur (figure 3.19) afin de suivre l'évolution en fréquence du capteur en même temps que la mesure d'ellipsométrie.

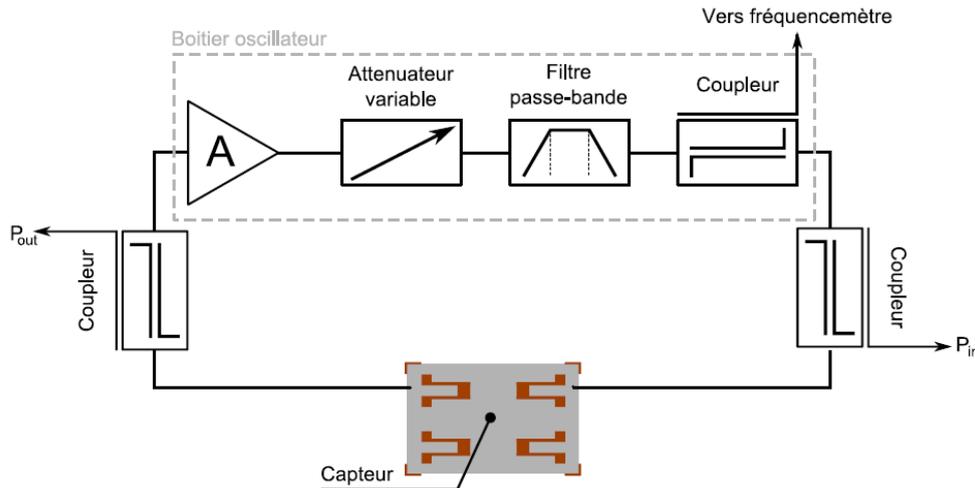


FIG. 3.19 – Architecture de la boucle d'oscillation permettant la mesure des variations de fréquence de la ligne à retard considérée ([4]).

A l'aide d'un fréquencesmètre, il est ainsi possible de suivre les variations de la fréquence d'oscillation en temps réel, donnant une image des variations de la vitesse de propagation de l'onde de Love dans la structure. Des coupleurs sont utilisés pour prélever une partie du signal afin d'effectuer une mesure en minimisant la perturbation sur la boucle d'oscillation. La fréquence de l'oscillateur va suivre un point équiphase, à proximité de la fréquence de synchronisme de la ligne à retard. Les conditions d'oscillations (gain et phase) sont décrites par les équations de Barkhausen (3.2 et 3.3) :

$$G_{\text{ligne à retard}} + G_{\text{amplificateur}} + G_{\text{autres éléments}} = 0^+ \text{ dB} \quad (3.2)$$

$$2\pi f_0 \frac{L_{cc}}{V_p} + 2\phi_{IDT} + \phi_E = 2n\pi \quad (3.3)$$

Avec :

- $2\pi f_0 \frac{L_{cc}}{V_p}$  : déphasage de la ligne à retard,  $f_0$  étant la fréquence de synchronisme,  $L_{cc}$  la distance centre à centre des transducteurs interdigités et  $V_p$  la vitesse de phase de l'onde de Love ;
- $\phi_{IDT}$  : déphasage introduit par les transducteurs interdigités ;
- $\phi_E$  : déphasage introduit par la chaîne amplificatrice ;
- $n$  : entier naturel.

L'équation (3.2) impose que la somme des gains des éléments de la boucle ouverte soit proche de l'unité : le gain de l'amplificateur doit donc être supérieur aux pertes générées par la ligne à retard. L'équation (3.3) impose que la somme des déphasages introduits par les éléments de la boucle soit un multiple de  $2\pi$  et gouverne la fréquence d'oscillation. La chaîne complète est décrite plus en détail dans les travaux de thèse de N. Moll [49].

Une fois la ligne à retard placée dans la cellule de mesure (reliée à une entrée et une sortie de gaz) et les conditions d'oscillation satisfaites, un flux constant d'air fixé à  $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  est envoyé sur le dispositif. Après stabilisation de la ligne à retard, des variations de l'humidité relative allant de 2 % à 90 % par paliers de 1 % sont appliquées toutes les 30 s au capteur (comme pour la caractérisation par ellipsométrie) et suivies en temps réel.

La figure 3.20 présente la variation de fréquence du capteur à onde de Love précédemment utilisé, avec une couche mésoporeuse de  $TiO_2$  de 107 nm, en fonction de l'humidité relative. Si on se focalise sur la zone de condensation capillaire, entre 70 % et 90 % d'humidité, une variation de fréquence de 38 kHz est observée. En considérant que la stabilité à court-terme de l'oscillateur est de l'ordre de 1 Hz/s, on peut estimer la plus petite variation d'humidité mesurable, dans la zone de condensation capillaire, à environ  $10^{-3} \%RH$ .

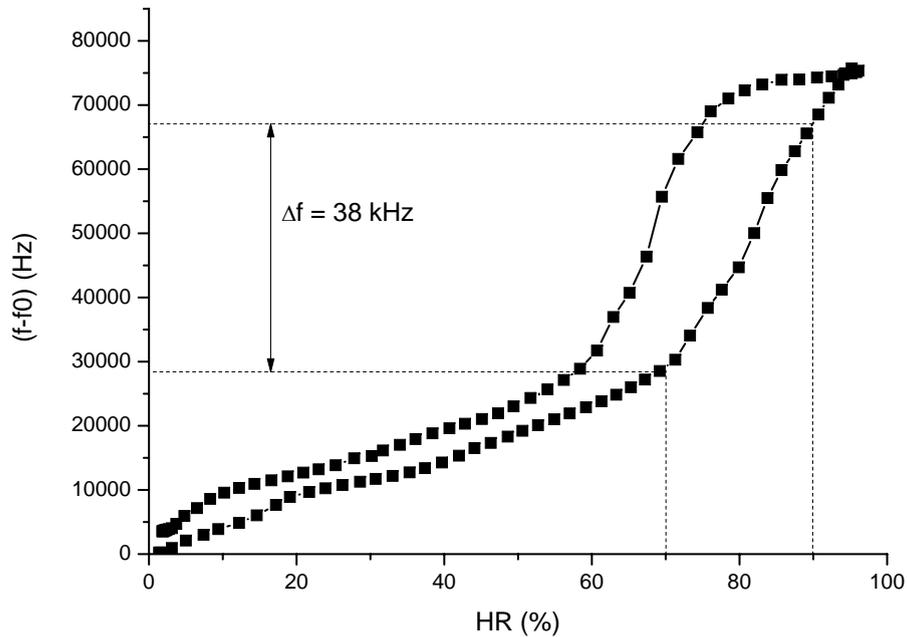


FIG. 3.20 – Variation de fréquence pour un capteur à ondes de Love avec une couche mésoporeuse de  $TiO_2$  de 107 nm en fonction de l'humidité relative.

Sur la figure 3.21, les deux courbes représentent la variation de fréquence normalisée ainsi que l'isotherme de sorption normalisée (obtenue par ellipsométrie), en fonction de l'humidité relative. Les allures des deux courbes étant similaires, ces résultats laissent présager que le suivi des variations de fréquence d'une ligne à retard pourrait probablement servir d'outil de caractérisation de couches mésoporeuses. Des travaux, engagés par Laurianne Blanc dans le cadre de sa thèse au laboratoire IMS, visent à explorer cette voie.

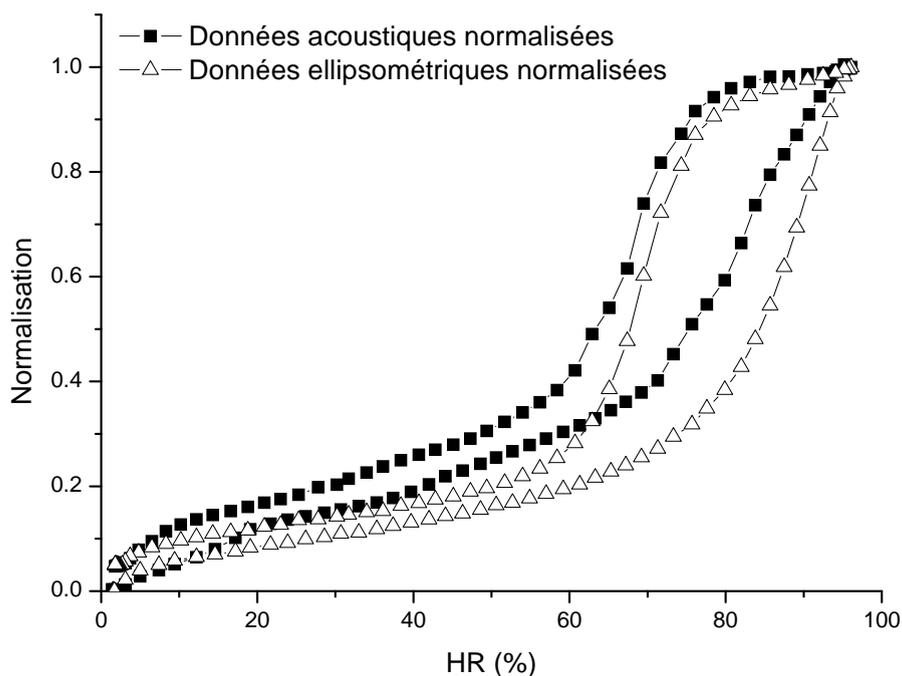


FIG. 3.21 – Courbes normalisées de la variation de fréquence et du rapport  $V_{eau}/V_{film}$  en fonction de l'humidité relative sur un dispositif à ondes de Love avec une couche mésoporeuse de  $TiO_2$  de 107 nm, par suivis ellipsométrique et acoustique simultanés.

Un programme de modélisation de la propagation des ondes de Love dans des systèmes multicouches a été mis au point par Pierre Mazein, dans le cadre de sa thèse au laboratoire IMS [50]. Ses paramètres d'entrée sont : les caractéristiques acoustiques de la ligne à retard (épaisseur de la couche guidante, coupe cristallographique et propriétés du substrat piézoélectrique) ainsi que les données de la couche sensible, telles que sa densité et ses coefficients de rigidité, piézoélectricité et permittivité. Avec ce programme, et en implémentant les données ellipsométriques d'une couche mésoporeuse de  $TiO_2$  de 110 nm, nous avons pu estimer son module d'Young à environ 8 GPa.

Il est à noter qu'à l'heure actuelle, la détermination des propriétés mécaniques de couches minces poreuses reste un véritable enjeu scientifique (étude de l'adhérence, du comportement thermomécanique...). L'ellipsométrie donne de bons résultats mais nécessite une bonne qualité optique du film. Il semble donc que les capteurs acoustiques pourraient se positionner parmi les techniques innovantes de caractérisation mécanique de couches minces.

### 3.4 Détection de Composés Organiques Volatils

Les intérêts et avantages des films minces nanostructurés ont été clairement identifiés :

- la facilité de préparation et de mise en œuvre,
- une grande stabilité mécanique, chimique et thermique,
- une grande surface active, maximisant les sites de sorption,
- un grand choix de matériaux,
- un bon contrôle de l'architecture du réseau inorganique,
- la possibilité de fonctionnaliser le matériau pour des détections sélectives.

Tous ces points tendent à démontrer la forte potentialité de l'association des couches sensibles mésoporeuses et des dispositifs acoustiques à ondes de surface (reconnus pour leur forte sensibilité gravimétrique) pour la détection de COV. Les dispositifs ont été réalisés comme explicité dans le paragraphe 3.2, et en utilisant la méthode de dépôt par masquage au Kapton sur des dispositifs acoustiques à ondes de Love. Il a déjà été montré que de tels dispositifs présentaient une très grande sensibilité à l'humidité (paragraphe 3.3.2). Dans cette partie, nous abordons la détection d'éthanol et de toluène.



FIG. 3.22 – Générateur de vapeur Calibrage.

Pour les tests de détections de COV, nous utilisons un générateur de vapeur "Calibrage PUL 110" (figure 3.22). Il se compose d'une interface de calibration, de réservoirs à solvants étanches, d'un système de régulation en température et d'un système d'injection de gaz. Le schéma de principe est donné figure 3.23.

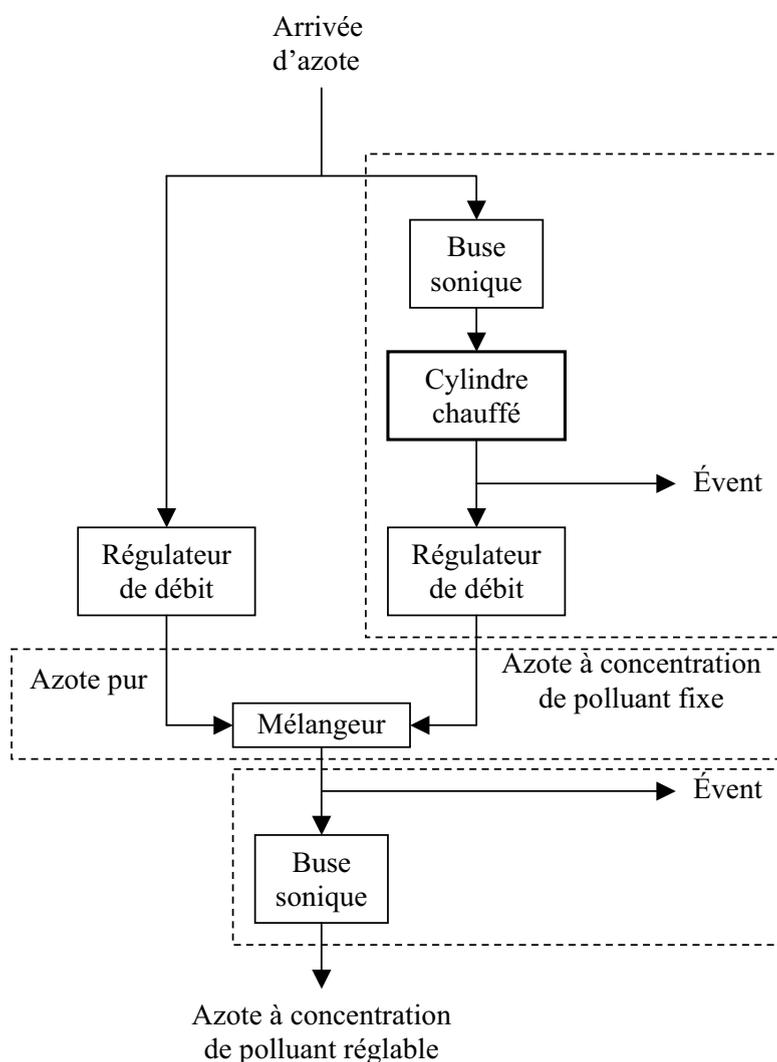


FIG. 3.23 – Schéma de principe du générateur de vapeur "Calibrage PUL 110" ([51]).

Afin de disposer d'une concentration variable, une partie du gaz en sortie du four est diluée avec de l'azote. Ainsi, en ajustant la quantité d'azote ajoutée, la concentration résultante est contrôlée. L'ensemble est piloté par un automate programmable qui permet la génération de séquences d'échelons de concentration, programmées grâce à une interface de commande.

Le protocole utilisé lors des séquences de détection chimique de vapeurs organiques est le suivant :

- envoyer un flux de gaz à débit constant sur le dispositif de mesure,
- attendre la stabilisation en fréquence du capteur (environ 30 min),
- injecter une concentration fixée (130 ppm pour l'éthanol et 65 ppm pour le toluène) pendant une durée  $\Delta t$  (ligne de base),
- programmer 4 paliers de concentration de gaz (C1, C2, C3, C4) de durée  $\Delta t$ , séparés par un retour à la concentration initiale pendant  $\Delta t$ ,
- retourner à la concentration initiale pour le dernier palier.

La figure 3.24 montre une réponse fréquentielle d'un capteur à ondes de Love avec une couche de 100 nm de silice mésoporeuse à larges pores (FS). On peut voir une différence de cinétique de sorption entre l'éthanol et le toluène. En effet, la stabilisation de la fréquence nécessite moins d'une minute avec l'éthanol et plusieurs minutes avec le toluène. La différence d'énergie d'interaction entre l'éthanol, le toluène et la couche mésoporeuse permet de l'expliquer. En effet, la surface des pores étant composée de liaisons OH (liaison hydrogène entre la matrice inorganique et l'humidité environnante), son affinité chimique est relativement forte à l'égard de l'éthanol (qui comporte aussi un groupe OH en bout de chaîne).

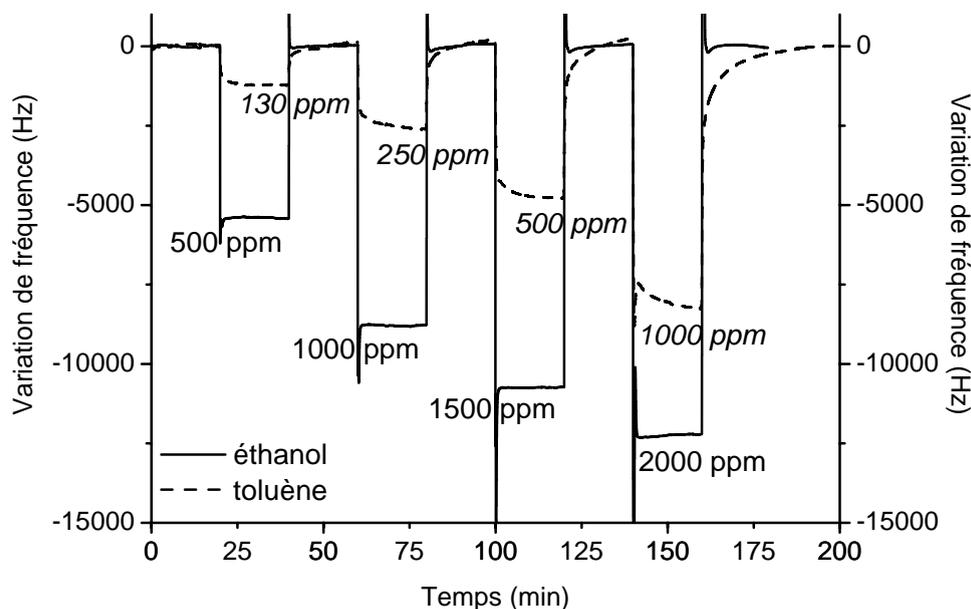


FIG. 3.24 – Variation de la fréquence d'un capteur à ondes de Love avec une couche sensible de silice à larges pores (FS) d'épaisseur 100 nm soumis à des paliers de concentrations d'éthanol et de toluène (flux constant d'azote de  $0.1 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $f_0 = 117 \text{ MHz}$ ).

L'interaction entre le toluène et le groupe OH en surface des pores ne se fait que par les électrons de la liaison  $\pi$  du toluène. L'interaction est donc moins forte avec le toluène. De plus, l'encombrement stérique du toluène étant plus important que celui de l'éthanol, pour un même nombre de sites de sorption, la probabilité de sorption de l'éthanol est plus élevée.

Les variations de fréquence en régime permanent en fonction de la concentration des vapeurs ont été reportées sur la figure 3.25. Le profil obtenu est non linéaire, ce qui semble être en accord avec une adsorption de gaz de type Langmuir dans un matériau poreux. La présence de micropores dans les couches sensibles a été démontrée (paragraphe 3.3.1).

Il est à noter que la zone de faible concentration est aussi la zone de plus grande sensibilité : à faible concentration, ces micropores vont agir comme des éponges et absorber les vapeurs présentes, plus rapidement que les mésopores. De plus l'énergie d'adsorption d'une espèce gazeuse à la surface d'un micropore étant plus importante qu'à la surface d'un mésopore, la contrainte mécanique engendrée sur le dispositif acoustique est aussi plus importante avec les micropores. Une fois ces micropores remplis, la sorption ne s'opère plus que dans les mésopores diminuant ainsi le nombre de sites de sorption et ainsi la sensibilité du capteur.

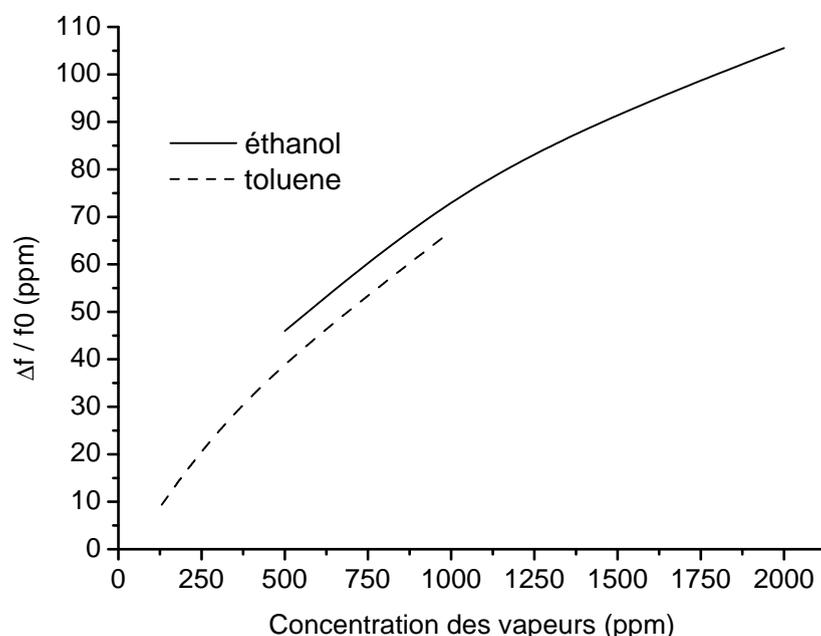


FIG. 3.25 – Variation de fréquence relative en régime permanent d'un capteur à ondes de Love avec une couche sensible de silice à larges pores (FS) d'épaisseur 100 nm soumis à différentes concentrations d'éthanol et de toluène (flux constant d'azote de  $0.1 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $f_0 = 117 \text{ MHz}$ ).

Dans les zones où les variations relatives de fréquence sont quasi-linéaires, entre 1000 ppm et 2000 ppm d'éthanol et entre 500 ppm et 1000 ppm de toluène, on peut estimer une résolution de mesure de la concentration de gaz dans les mésopores uniquement (les micropores étant remplis en premier à basse concentration). On obtient alors les variations de fréquence suivantes :

- -8.8 kHz pour 1000 ppm d'éthanol et -12.2 kHz pour 2000 ppm d'éthanol,
- -4.7 kHz pour 500 ppm de toluène et -8.2 kHz pour 1000 ppm de toluène.

On peut alors en déduire une résolution de mesure de l'ordre de 3 Hz/ppm pour l'éthanol et de l'ordre de 7 Hz/ppm pour le toluène. En considérant une stabilité court-terme, trois fois supérieure au bruit de mesure, d'environ 1 Hz/s, on peut alors estimer que la plus petite variation de concentration détectable est inférieure au ppm aussi bien pour l'éthanol que pour le toluène. Du fait du comportement non linéaire mettant en évidence une plus grande sensibilité aux faibles concentrations, un seuil de détection encore meilleur pourra être obtenu sur des plages de concentrations inférieures.

De manière à étudier l'impact de la porosité des couches sur la réponse fréquentielle, nous avons utilisé des plateformes acoustiques à ondes de Love sur lesquelles nous avons déposé des couches de silice et de titane denses ( $\rho_{Si} = 2000 \text{ kg.m}^{-3}$  et  $\rho_{Ti} = 3700 \text{ kg.m}^{-3}$ ) ainsi que des couches de silice de porosité 45 %. Ces capteurs ont été soumis à des vapeurs d'éthanol et de toluène (figures 3.26 et 3.27) allant de 130 ppm à 2000 ppm.

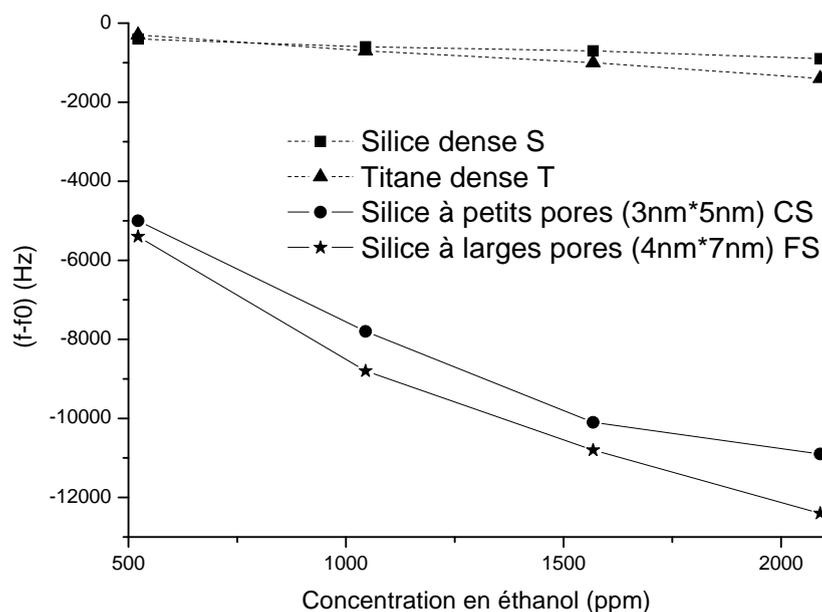


FIG. 3.26 – Suivi des variations de fréquence pour des dispositifs à onde de Love, avec différentes couches sensibles inorganiques d'épaisseur  $100 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ , soumis à des concentrations d'éthanol (flux constant d'azote de  $0.1 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $f_0 = 117 \text{ MHz}$ ).

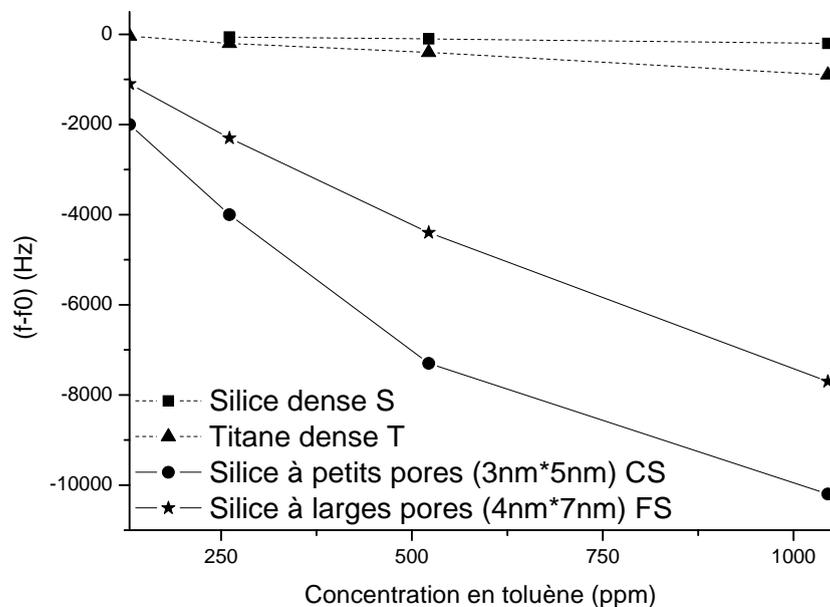


FIG. 3.27 – Suivi des variations de fréquence pour des dispositifs à onde de Love, avec différentes couches sensibles inorganiques d'épaisseur  $100 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ , soumis à des concentrations de toluène (flux constant d'azote de  $0.1 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $f_0 = 117 \text{ MHz}$ ).

Les figures 3.26 et 3.27 montrent bien une variation de fréquence quasi nulle pour les couches de silice dense S et titane dense T. En effet, la sorption des espèces organiques se fait uniquement en surface pour une couche sensible dense alors qu'elle se fait dans le volume pour une couche mésoporeuse (en surface des pores). Il en résulte une réponse très faible pour les couches denses, contrairement aux couches mésoporeuses de silice FS à larges pores et de silice CS à petits pores où les variations de fréquence sont de plusieurs kilohertz.

En comparant les réponses des deux couches de silice CS et FS, on observe que la variation de fréquence est légèrement plus grande pour une couche de silice à larges pores FS sous éthanol. L'explication la plus probable est qu'une plus grande quantité de vapeur d'éthanol a pu pénétrer dans la couche de silice FS. Néanmoins, c'est le cas inverse qui se présente pour la détection de toluène où la variation de fréquence est plus importante pour la couche de silice CS à petits pores (3.27). La molécule de toluène possédant un encombrement stérique plus important que celui de la molécule d'éthanol, il est possible que les petits pores de la couche CS aient été saturés plus rapidement que les larges pores de la couche FS.

Les paramètres intrinsèques de la couche inorganique tels que la porosité, la répartition de la taille des pores et l'architecture des pores sont les seules informations permettant de comprendre cette différence de comportement. Des investigations complémentaires ont donc été menées par ellipsométrie. Cependant, il n'a pas été possible de conclure par cette méthode, sur les différences de structure poreuse des couches car la couche guidante des capteurs à ondes de Love est une couche de silice dense de  $4 \mu m$  et les couches mésoporeuses présentées précédemment sont aussi des couches de silice d'environ 100 nm. Il en résulte que l'ellipsomètre ne parvient pas à distinguer correctement les deux couches de silice qui présentent des indices de réfraction très proches.

Or, diminuer l'épaisseur de la couche guidante a pour conséquence de diminuer la sensibilité du capteur, et d'augmenter l'épaisseur de la couche mésoporeuse au-delà du micron est très délicat : plus la couche est épaisse et plus elle se fissure ou s'effondre pendant la cuisson. Ce constat nous a orientés vers des couches mésoporeuses d'oxyde de titane qui présentent un indice de réfraction différent de celui de la couche guidante en silice dense et permet une bonne convergence des mesures ellipsométriques.

Les réponses en fréquence de capteurs à ondes de Love, avec couches sensibles mésoporeuses silice et titane et soumis à différentes concentrations d'éthanol, sont comparées sur la figure 3.28. Ces couches présentent des porosités de 45 % ainsi que des tailles de pores comparables ( $4 \text{ nm} \times 7 \text{ nm}$ ) (figures 3.13 et 3.14 pour la couche de titane, 3.15 et 3.16 pour la couche de silice).

En considérant les variations de fréquence enregistrées pour les mêmes concentrations d'éthanol, et bien que les épaisseurs des deux couches sensibles ne soient pas identiques, on peut affirmer que l'éthanol possède une bien meilleure affinité avec les couches mésoporeuses de silice qu'avec celles de titane.

Les variations relatives de fréquence en fonction de la concentration d'éthanol étant, comme précédemment, non linéaires, on estime la résolution de mesure à environ 3 Hz/ppm pour le capteur avec la couche de silice et à environ 0.4 Hz/ppm avec la couche de titane (dans la gamme de concentration où les variations de fréquence relative évoluent linéairement). Toujours avec une stabilité court-terme du système de mesure à 1 Hz/s, la plus petite variation de concentration d'éthanol détectable est inférieure au ppm avec la couche de silice et de l'ordre de quelques ppm avec la couche de titane.

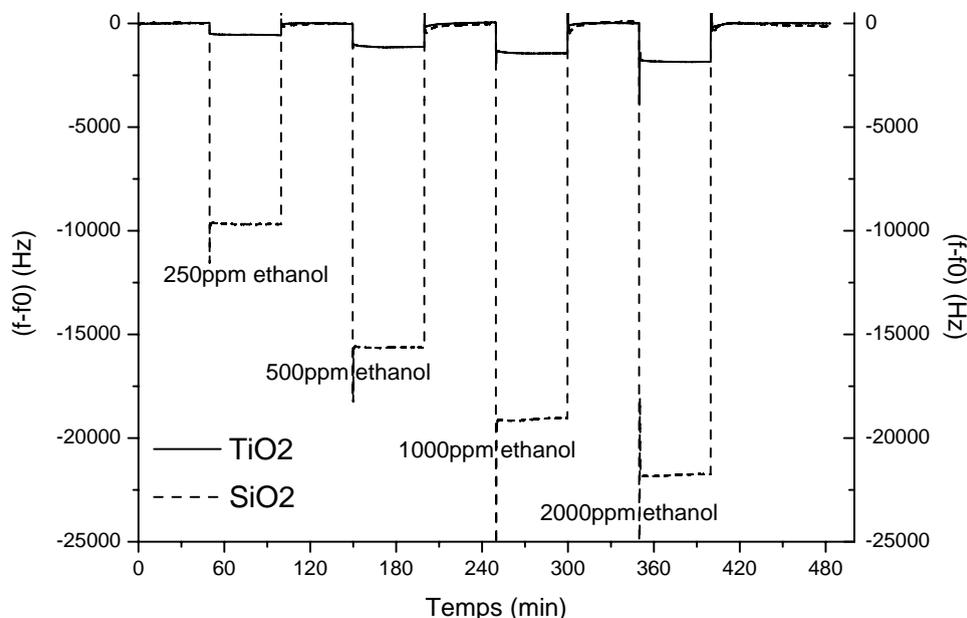


FIG. 3.28 – Variations de fréquence de dispositifs à onde de Love avec couches sensibles silice de 195 nm et titane de 140 nm sous éthanol (flux constant d’azote de  $0.1 L.min^{-1}$ ,  $T = 25\text{ }^{\circ}C$ ,  $f_0 = 117\text{ MHz}$ ).

## Conclusion

Ce chapitre a exposé la méthodologie utilisée pour préparer les solutions mésoporeuses et les déposer sur le chemin de propagation des dispositifs acoustiques. Les couches déposées présentent des épaisseurs variables selon les paramètres de dépôt (de 50 nm à 500 nm). Pour réaliser des couches sensibles de manière reproductible, et du fait de la sensibilité des matériaux mésoporeux aux paramètres extérieurs (liés au dépôt et à la cuisson), il est nécessaire de mener le procédé dans un environnement où température, humidité et pression peuvent être contrôlées.

Un protocole de détection d’humidité, d’éthanol et de toluène a été proposé. Les résultats obtenus démontrent une grande sensibilité de ces capteurs : de l’ordre de 1.9 kHz/%RH dans la zone de condensation capillaire et de l’ordre de quelques Hz/ppm, pour la gamme de concentration utilisée lors des détections de vapeurs d’éthanol et de toluène. Des investigations sont poursuivies afin de mieux comprendre le comportement des couches mésoporeuses sous atmosphère contrôlée.

La comparaison entre les mesures ellipsométriques et fréquentielles sous humidité ont montré une bonne corrélation et laissent présager que le couplage entre dispositif à ondes de Love et couche poreuse inorganique pourrait aboutir à un nouvel outil de caractérisation de couches minces. La thèse menée actuellement par Laurianne Blanc, au Laboratoire IMS, a pour objectif de développer cette méthode de caractérisation ainsi que de comprendre l'influence des différents paramètres structurels des couches sensibles (épaisseur, porosité, rigidité) sur la réponse des capteurs. La faisabilité de la détection ayant été validée, nous allons maintenant démontrer que la plateforme fonctionne en environnement haute température.

# Chapitre 4

## Étude de la plateforme acoustique en ambiance haute température

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Modélisation des effets thermiques sur la ligne à retard . . .</b>	<b>112</b>
4.1.1	Simulations numériques sur substrat de Quartz . . . . .	113
4.1.2	Simulations numériques sur substrat de Langasite . . . . .	114
<b>4.2</b>	<b>Résultats expérimentaux . . . . .</b>	<b>117</b>
4.2.1	Caractérisation électrique de la plateforme acoustique . . . . .	117
4.2.2	Suivi en fréquence et en température de la plateforme acoustique	122
4.2.3	Suivi en temps réel de la cuisson d'une couche mésoporeuse . .	129

---

## Introduction

Le chapitre 3 a démontré l'intérêt et le fort potentiel d'un dispositif acoustique muni d'une couche sensible inorganique poreuse et nanostructurée. Nous nous attacherons ici à montrer le caractère opérationnel de la plateforme dédiée à un environnement "haute température". La conception de la plateforme ainsi que ses divers matériaux et son architecture ont été entièrement décrits dans le chapitre 2.

Dans le contexte de ces travaux, rappelons que l'objectif est de réaliser un dispositif de détection de gaz/particules capable de fonctionner dans des environnements dits sévères tels que les pots d'échappements automobiles. Dans notre cas, la température de fonctionnement du système est susceptible d'atteindre 400 °C. Dans un premier temps, nous présenterons les résultats de modélisation, mettant en avant l'influence de la température sur le comportement en fréquence des capteurs à ondes de surface, avec des substrats de Quartz et de Langasite. Par la suite, nous présenterons les résultats expérimentaux et les comparerons avec les prédictions des modèles. Enfin un suivi fréquentiel en temps réel de la structuration d'une couche poreuse inorganique de  $TiO_2$  sur un SAW LGS sera présenté.

### 4.1 Modélisation des effets thermiques sur la ligne à retard

Dans ce chapitre, une attention particulière sera attachée à la compréhension et à la prédiction du comportement du capteur en fonction de la température d'utilisation. À partir des propriétés du substrat piézoélectrique issues de la littérature, il est possible d'étudier la propagation d'une onde de surface (SAW), à savoir la vitesse de phase de l'onde, le coefficient de couplage électromécanique, l'angle de flux d'énergie ou encore la variation de fréquence de synchronisme du capteur.

Le logiciel de modélisation, développé par le Professeur Eric Adler de l'Université McGill (Montréal), nous permet de calculer les vitesses des ondes se déplaçant dans un matériau piézoélectrique en fonction de ses paramètres (densité, coefficients élastiques, piézoélectriques et diélectriques) et de sa coupe cristallographique [52].

On peut considérer que l'évolution d'une grandeur  $A(T)$ , à une température  $T$  et autour d'une température référence  $T_0$ , peut être développée en série de Taylor :

$$A(T) = A(T_0) * [1 + \alpha_A^1 * (T - T_0) + \alpha_A^2 * (T - T_0)^2 + \dots + \alpha_A^n * (T - T_0)^n] \quad (4.1)$$

Dans le cas du Quartz et du Langasite, des coefficients de température jusqu'à l'ordre 2 ont été publiés, il est possible de décrire la densité, les coefficients élastiques, piézo-électriques et diélectriques du substrat comme des polynômes d'ordre 2 en fonction de la température. De cette manière, les coefficients sont recalculés pour chaque température et réinjectés dans le programme de calcul de la vitesse de phase à une température donnée. Sachant que la fréquence d'oscillation  $f$  est reliée à la vitesse de phase  $V_p$  de l'onde et à la distance centre à centre  $L_{cc}$  par la condition de phase 4.2, il est possible de déterminer la variation relative de fréquence en fonction des variations relatives de vitesses et de longueur (4.3).

$$2 * \pi * f * \frac{L_{cc}}{V_p} = k * 2 * \pi, \quad \text{avec } k \text{ entier} \quad (4.2)$$

$$\frac{df(T)}{f} = \frac{dV_p(T)}{V_p} - \frac{dL_{cc}(T)}{L_{cc}} \quad (4.3)$$

Plusieurs programmes ont été élaborés dans l'environnement Matlab (The MathWorks ©) afin de calculer la vitesse de phase de l'onde ainsi que la dilatation du chemin de propagation en fonction de la température et ainsi d'obtenir la variation relative de la fréquence du capteur.

#### 4.1.1 Simulations numériques sur substrat de Quartz

Ces résultats préliminaires ont pour objectif de valider nos codes de calcul en les confrontant aux résultats présentés dans le cadre des travaux de thèse de D. Rebière ([1]). La figure 4.1 représente l'évolution de la vitesse de phase de l'onde en fonction de la température pour les trois coupes cristallographiques AT, ST et Y+28 du Quartz.

De même, la figure 4.2 représente la variation relative de fréquence en fonction de la température pour les trois coupes précédemment citées. Elles permettent d'identifier des points de compensation en température (dérivée nulle) pour chaque coupe.

On retrouve ainsi un point de compensation pour une température proche de l'ambiante pour la coupe ST, proche de 70 °C pour la coupe AT et d'environ 130 °C pour la coupe Y+28 ° du Quartz. L'ensemble de ces simulations nous a permis de vérifier la validité de nos résultats par rapport à ceux de la littérature [1].

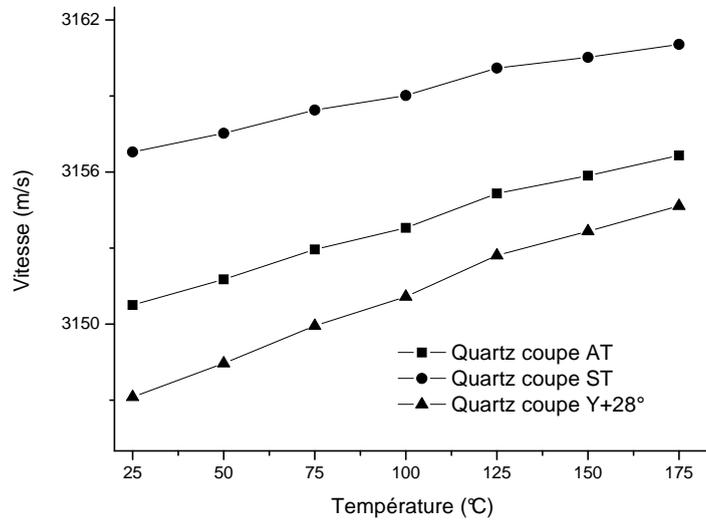


FIG. 4.1 – Évolution de la vitesse de phase des ondes SAW en fonction de la température pour trois coupes cristallographiques du Quartz.

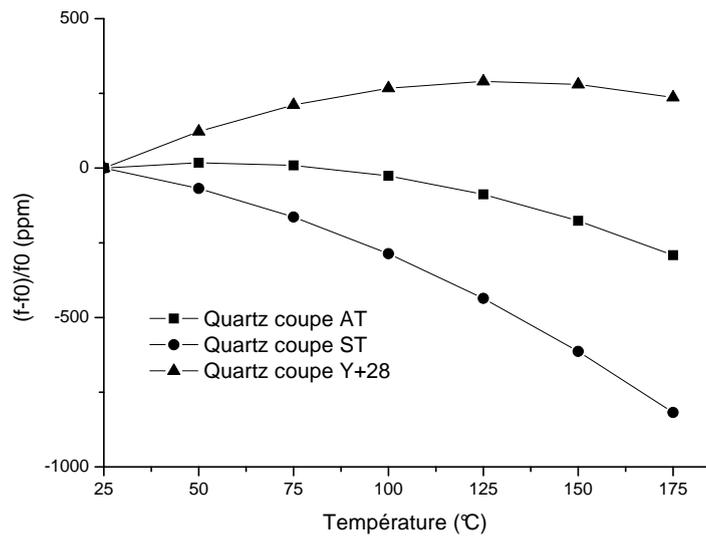


FIG. 4.2 – Évolution de la fréquence relative en fonction de la température pour trois coupes cristallographiques du Quartz.

#### 4.1.2 Simulations numériques sur substrat de Langasite

Dans la littérature, trois principaux jeux de constantes du substrat LGS nous ont servis de références pour nos modélisations sur le LGS (tableaux en annexe E) : D.C. Malocha [27], A. Bungo [28], et S. Sakharov [29].

Les courbes de la figure 4.3 présentent la variation relative de fréquence d'un dispositif SAW sur substrat de LGS en fonction de la température. On utilise ici les mêmes constantes du LGS que celles de la publication (A. Bungo [28]) et on observe une bonne concordance. Il est fait état d'un point de compensation en température de l'ordre de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  selon [28] et de  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  selon nos travaux.

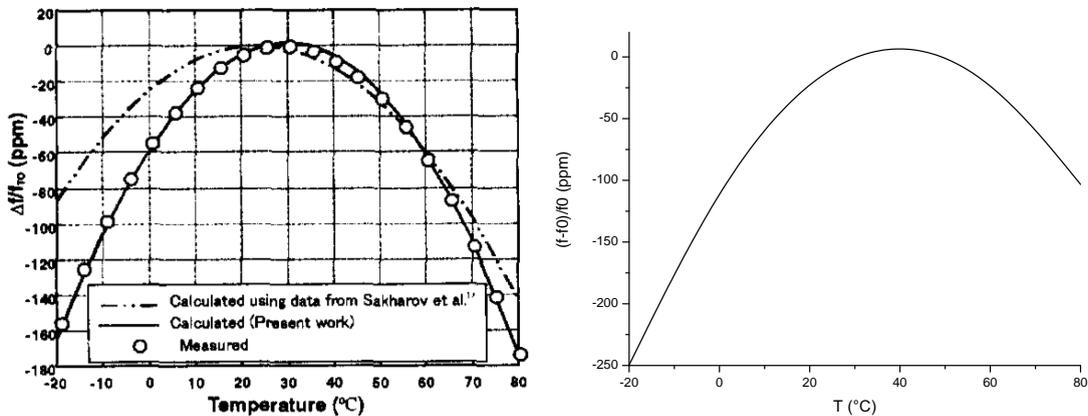


FIG. 4.3 – Variation relative de fréquence liée à la température pour une onde SAW sur substrat LGS d'angles d'Euler ( $0^{\circ}$ ,  $140^{\circ}$ ,  $24^{\circ}$ ) selon [28] (gauche) et d'après nos simulations avec les paramètres de [28] (droite).

Par la suite, nous avons comparé nos résultats avec ceux de N. Naumenko, possédant plusieurs brevets sur les dispositifs à ondes acoustiques et en particulier sur des dispositifs en LGS ([53]). Les résultats sont de nouveau similaires sur des substrats LGS d'angles d'Euler ( $0^{\circ}$ ,  $136.5^{\circ}$ ,  $\psi^{\circ}$ ) (figure 4.4) et ( $0^{\circ}$ ,  $138.5^{\circ}$ ,  $\psi^{\circ}$ ) (figures 4.5 et 4.6).

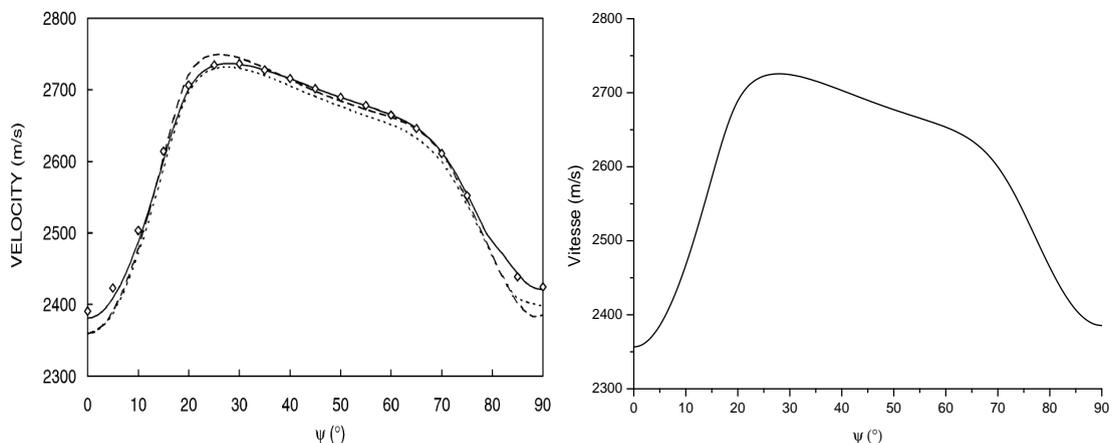


FIG. 4.4 – Évolution de la vitesse de phase d'une onde SAW en fonction de la direction de propagation pour un substrat LGS d'angles d'Euler ( $0^{\circ}$ ,  $136.5^{\circ}$ ,  $\psi^{\circ}$ ) selon [53] (gauche) et d'après nos simulations (droite), avec les paramètres LGS de [29].

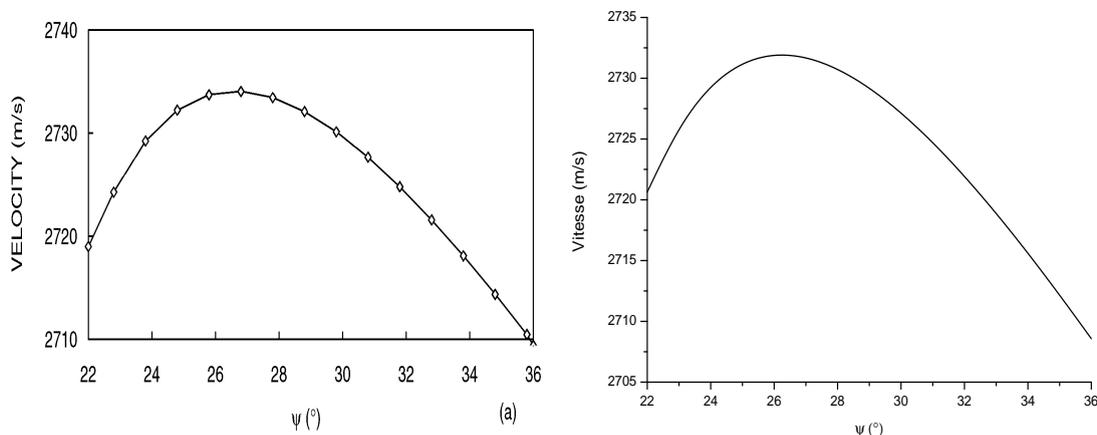


FIG. 4.5 – Évolution de la vitesse de phase d’une onde SAW en fonction de la direction de propagation pour un substrat LGS d’angles d’Euler ( $0^\circ$ ,  $138.5^\circ$ ,  $\psi^\circ$ ) selon [53] (gauche) et d’après nos simulations (droite), avec les paramètres LGS de [29].

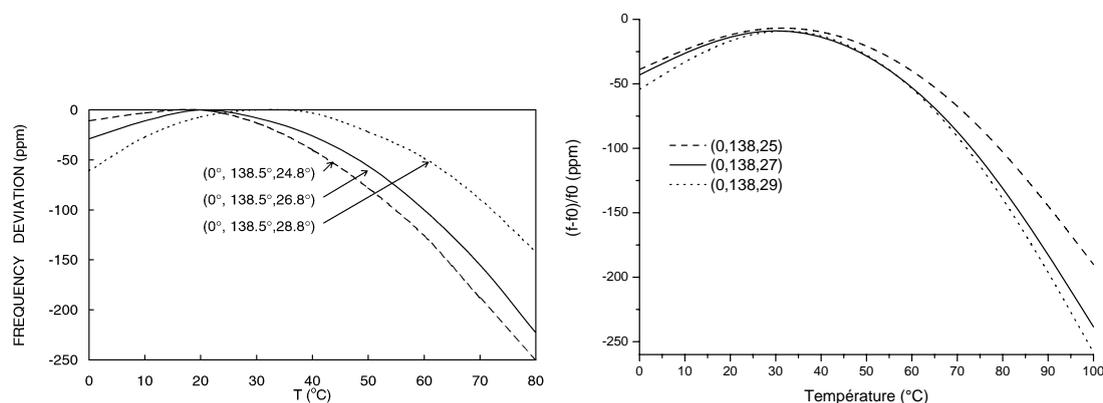


FIG. 4.6 – Variation relative de la fréquence d’une onde SAW en fonction de la température pour trois orientations cristallographiques de LGS selon [53] (gauche) et d’après nos simulations (droite), avec les paramètres LGS de [29].

Nous nous sommes également intéressés à l’angle de flux d’énergie, qui représente un autre paramètre pertinent pour nos capteurs. Celui-ci correspond à l’angle entre la direction de propagation du flux d’énergie et la direction de propagation de l’onde. Plusieurs publications ([25], [53]) font référence à un angle de flux d’énergie nul pour des ondes SAW sur substrat LGS d’angles d’Euler ( $0^\circ$ ,  $140^\circ$ ,  $25^\circ$ ). Nos simulations font état d’un angle de flux d’énergie de  $1^\circ$ . Cette valeur implique que la direction de propagation de l’énergie correspond à la direction de propagation de l’onde favorisant ainsi la réception d’énergie par le transducteur de sortie.

Ces résultats de simulation numérique permettent de valider le programme mis en place par le biais de comparaisons avec des coupes connues des substrats de Quartz et de LGS présentées dans la littérature.

Il est important de préciser que l'on observe une certaine disparité dans les valeurs des coefficients de température de la littérature et que les études sur ce matériau sont assez récentes, et à ce titre, les données qui y sont rapportées doivent être utilisées avec précaution.

## 4.2 Résultats expérimentaux

### 4.2.1 Caractérisation électrique de la plateforme acoustique

Nous avons présenté, dans le chapitre 2, les caractérisations à l'analyseur de réseau des différents dispositifs à ondes de surface réalisés sur substrat de LGS (toujours d'orientation cristallographique ( $0^\circ, 140^\circ, 25^\circ$ )). Les caractérisations qui suivent, ont été menées sur des plateformes entièrement assemblées, c'est-à-dire avec le dispositif acoustique (avec métallisation Ti-Pt/Pt, voir tableau 2.1) scellé sur la plateforme alumine et câblé par des "ball-bondings" de  $20 \mu\text{m}$  d'Or. Les résultats sont présentés ci-après (figures 4.7, 4.8 et 4.9).

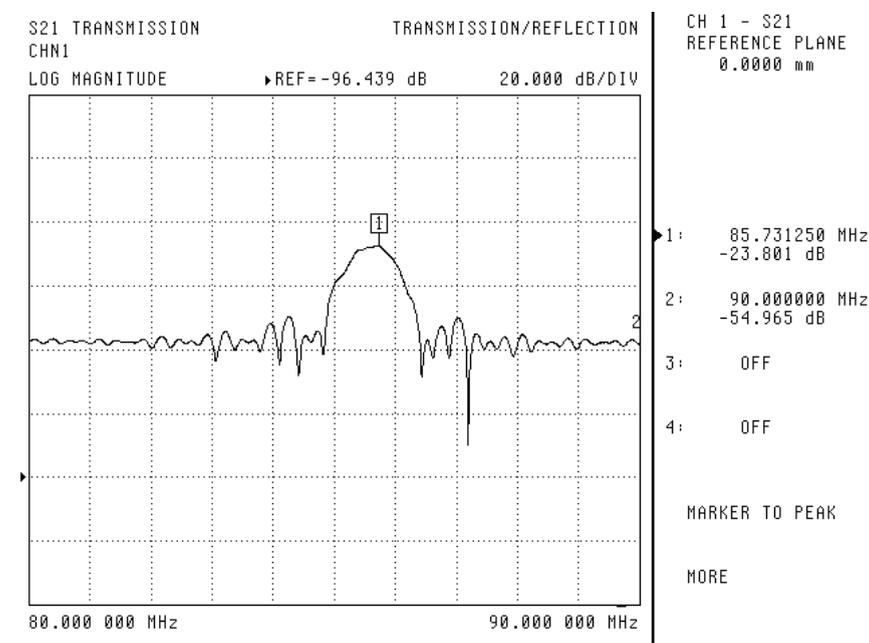


FIG. 4.7 – Caractérisation fréquentielle sous analyseur de réseau du gain en transmission  $S_{21}$  d'une plateforme acoustique LGS à température ambiante ( $\lambda = 32 \mu\text{m}$ ,  $L_{cc} = 7.8 \text{ mm}$ ,  $f_0 = 85.73 \text{ MHz}$ ).

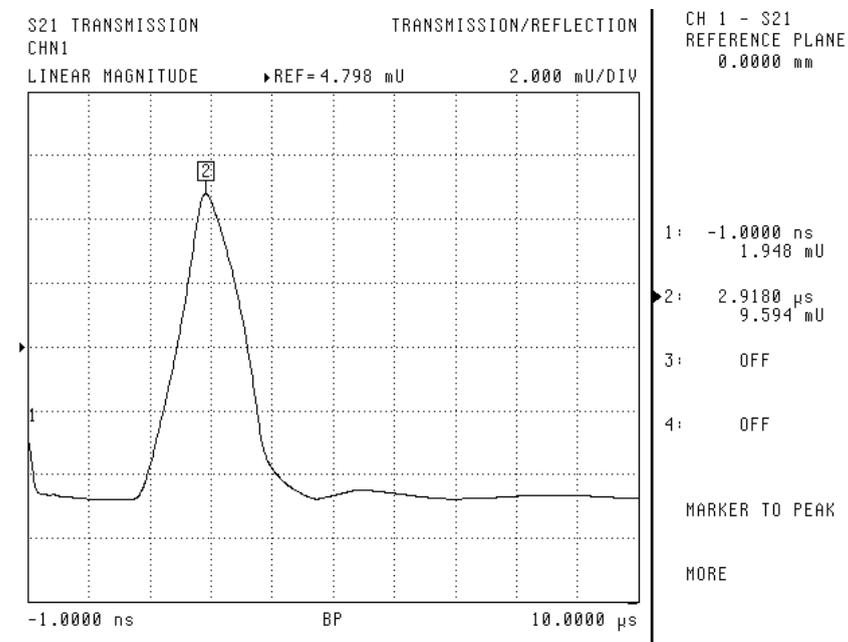


FIG. 4.8 – Caractérisation temporelle sous analyseur de réseau d’une plateforme acoustique LGS à température ambiante ( $\lambda = 32 \mu\text{m}$ ,  $L_{cc} = 7.8 \text{ mm}$ ,  $f_0 = 85.73 \text{ MHz}$ ).

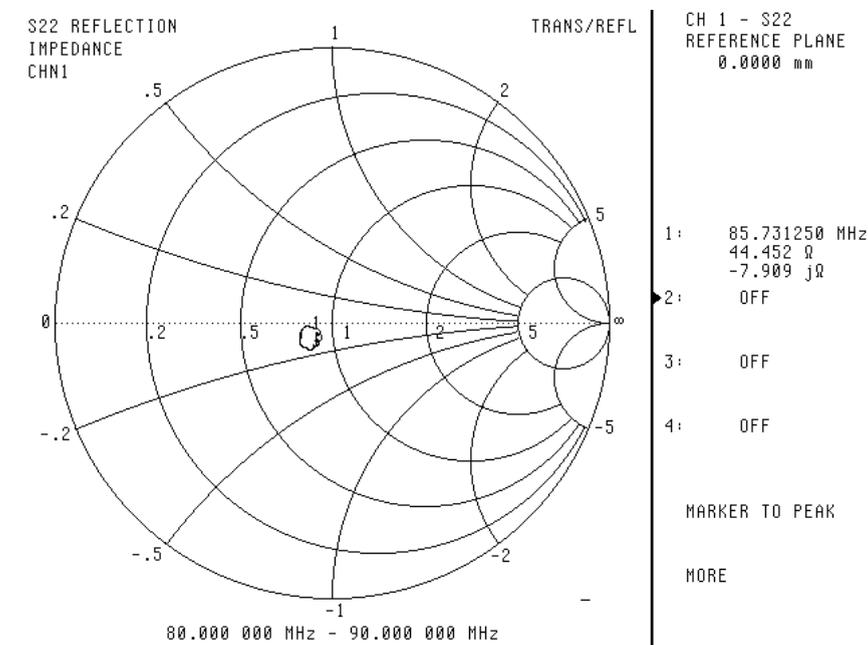


FIG. 4.9 – Caractérisation fréquentielle sous analyseur de réseau du paramètre de réflexion  $S_{22}$  d’une plateforme acoustique LGS à température ambiante ( $\lambda = 32 \mu\text{m}$ ,  $L_{cc} = 7.8 \text{ mm}$ ,  $f_0 = 85.73 \text{ MHz}$ ).

On constate que les caractéristiques sont légèrement modifiées par rapport à celles obtenues avec la cellule de caractérisation. En effet, le minimum de pertes est passé de  $22\text{ dB}$  à  $23.8\text{ dB}$ , et le niveau de la ligne de base de  $63\text{ dB}$  à  $55\text{ dB}$ . Dans le domaine temporel, un faible pic électromagnétique (marqueur 1 sur la figure 4.8) est apparu. Même s'il reste faible par rapport au signal acoustique (marqueur 2), il indique un moins bon comportement électromagnétique, certainement du au câblage par "ball-bondings" assurant la connexion vers les lignes "microstrips".

Néanmoins les caractéristiques restent très satisfaisantes (minimum de pertes d'insertion d'environ  $-24\text{ dB}$  et un niveau de la ligne de base de  $-55\text{ dB}$ ). La figure 4.9 nous montre le paramètre de réflexion  $S_{22}$  sur l'abaque de Smith. On voit très nettement que la boucle acoustique, image de la génération de l'onde, présente une impédance au voisinage de  $50\ \Omega$ .

Par la suite, nous avons appliqué sur la résistance chauffante une puissance de  $9\text{ W}$ , de manière à porter la ligne à retard LGS à une température de  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . Les caractéristiques réalisées sous analyseur de réseau sont présentées sur les figures 4.10, 4.11 et 4.12.

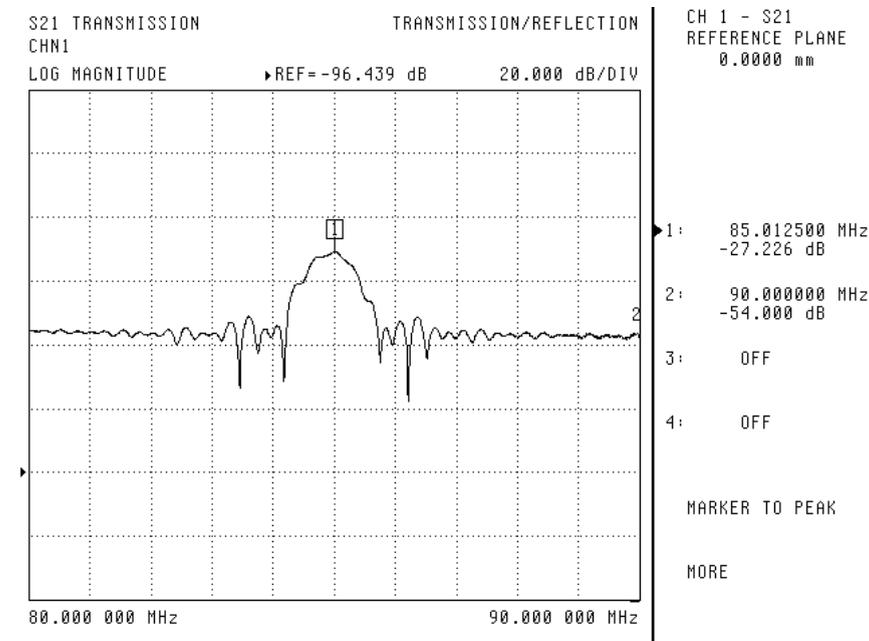


FIG. 4.10 – Caractérisation fréquentielle sous analyseur de réseau du gain en transmission  $S_{21}$  d'une plateforme acoustique LGS à  $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\lambda = 32\ \mu\text{m}$ ,  $L_{cc} = 7.8\text{ mm}$ ,  $f_0 = 85.73\text{ MHz}$ ).

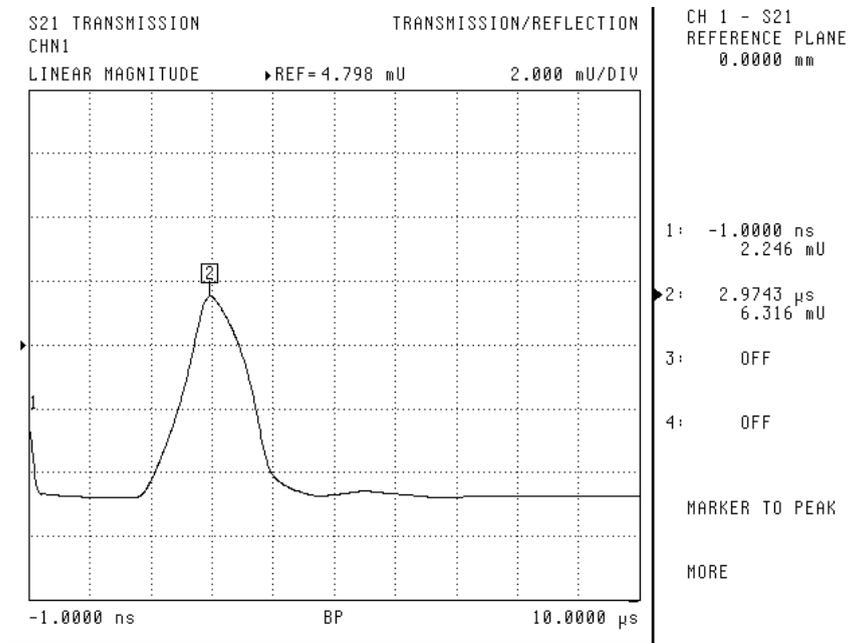


FIG. 4.11 – Caractérisation temporelle sous analyseur de réseau d'une plateforme acoustique LGS à  $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\lambda = 32\text{ }\mu\text{m}$ ,  $L_{cc} = 7.8\text{ mm}$ ,  $f_0 = 85.73\text{ MHz}$ ).

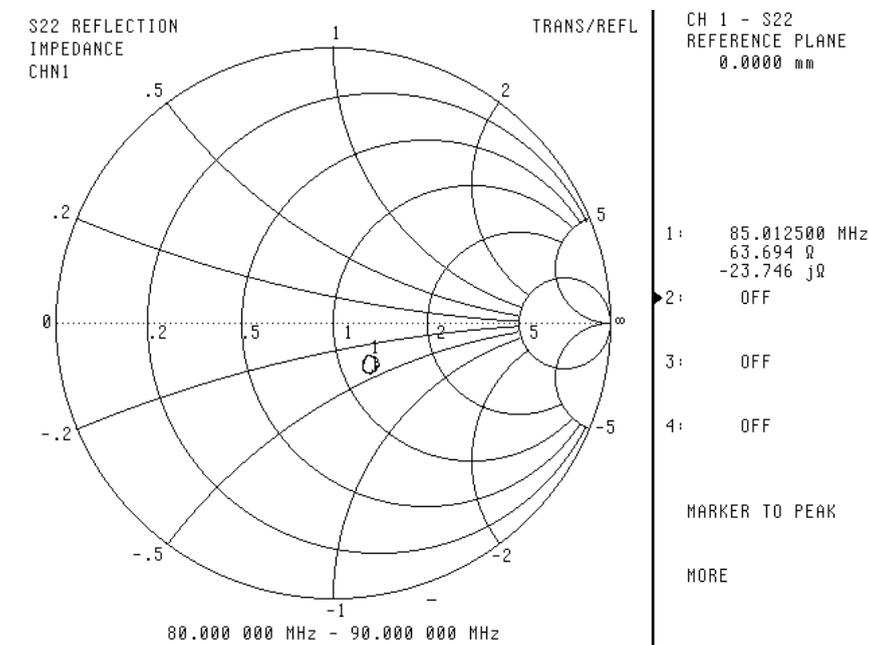


FIG. 4.12 – Caractérisation fréquentielle sous analyseur de réseau du paramètre de réflexion  $S_{22}$  d'une plateforme acoustique LGS à  $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\lambda = 32\text{ }\mu\text{m}$ ,  $L_{cc} = 7.8\text{ mm}$ ,  $f_0 = 85.73\text{ MHz}$ ).

Il apparaît sur ces courbes une légère dégradation du minimum de pertes avec la température, passant de  $23.8 \text{ dB}$  à  $27.2 \text{ dB}$ . Dans le domaine temporel, le pic électromagnétique a peu évolué, le maximum du signal acoustique est passé de  $9.6 \text{ mU}$  à  $6.3 \text{ mU}$  (4.11).

En effet, l'augmentation de température modifie les caractéristiques de la ligne à retard LGS, comme il a déjà été montré dans la section 4.1. L'orientation cristallographique ( $0^\circ$ ,  $140^\circ$ ,  $25^\circ$ ) du LGS, utilisée ici, possède un point de compensation en température à  $T = 25^\circ\text{C}$ .

La figure 4.13 montre l'évolution des pertes d'insertion de la plateforme en fonction de la température. On voit une diminution progressive du minimum de pertes (de  $-24 \text{ dB}$  à  $-27 \text{ dB}$ ) et une remontée de la ligne de base (de  $-60 \text{ dB}$  à  $-54 \text{ dB}$ ). Malgré cela, la réjection est suffisante pour un fonctionnement correct du dispositif en mode oscillateur sur toute la plage de température considérée (de l'ambiante à  $T = 350^\circ\text{C}$ ).

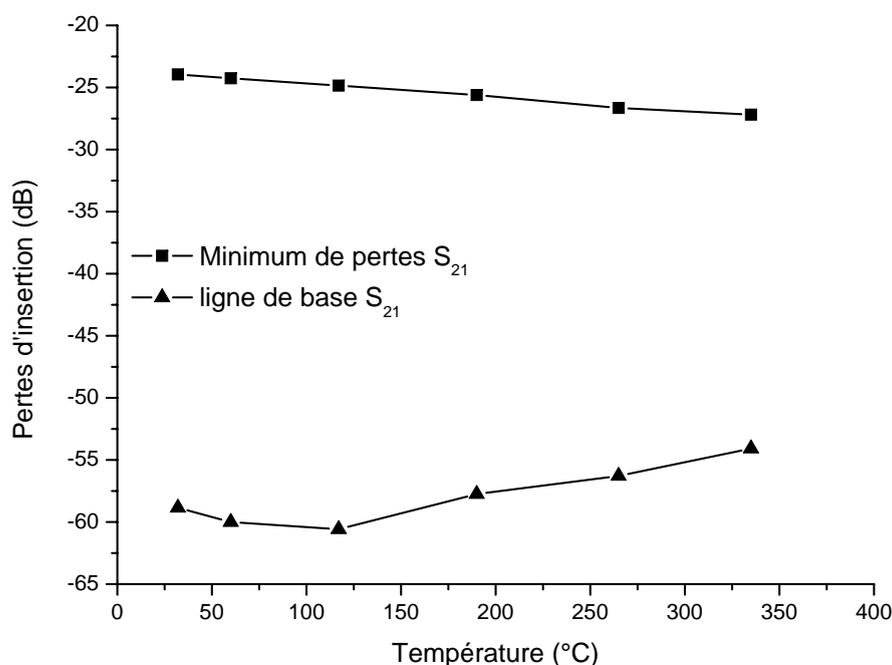


FIG. 4.13 – Évolution du minimum de pertes et de la ligne de base d'une plateforme acoustique sur substrat LGS ( $0^\circ$ ,  $140^\circ$ ,  $25^\circ$ ) en fonction de la température ( $\lambda = 32 \mu\text{m}$ ,  $L_{cc} = 7.8 \text{ mm}$ ,  $f_0 = 85.73 \text{ MHz}$ ).

Les caractérisations sous analyseur de réseau des plateformes de détection valident le bon fonctionnement en température de l'assemblage connectique, plateforme chauffante et dispositif acoustique.

### 4.2.2 Suivi en fréquence et en température de la plateforme acoustique

Notre objectif est maintenant de comparer les mesures expérimentales à nos résultats théoriques sur l'évolution de la fréquence du capteur en fonction de la température. Pour cela, nous avons développé des programmes dans l'environnement Labwindows (National Instruments ©) afin de contrôler la tension appliquée à la résistance chauffante en temps réel. De même, la fréquence est suivie grâce au montage oscillateur. Enfin, un thermocouple posé à la surface du substrat de LGS permet de mesurer la température à la surface de la ligne à retard (voir photos du montage sur la figure 4.14).

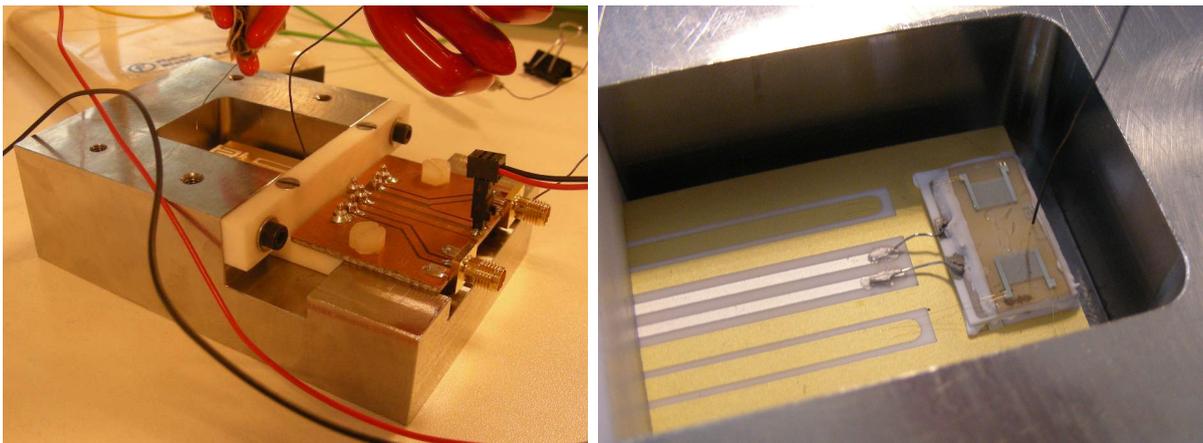


FIG. 4.14 – Photos de la plateforme dans le bâti inox (gauche) et avec thermocouple appliqué à la surface du dispositif LGS, à proximité du chemin acoustique (droite).

Les courbes de la figure 4.15 représentent l'évolution de la température et de la fréquence de fonctionnement du capteur LGS en fonction du temps. Toutes les dix minutes, un échelon de tension de 2 V est appliqué à la résistance chauffante. Le thermocouple de type K est appliqué sur la surface de la ligne à retard et maintenu par pression à l'aide d'un bras articulé. Sur la courbe de température 4.15, un bruit de mesure relativement important (environ 10 % de la valeur mesurée) est attribué aux mouvements d'air dus à la convection naturelle à proximité de l'extrémité du thermocouple. Le suivi de la fréquence en fonction du temps met en évidence une variation négative de 1 MHz de la fréquence centrale pour une variation de température d'environ 400 °C.

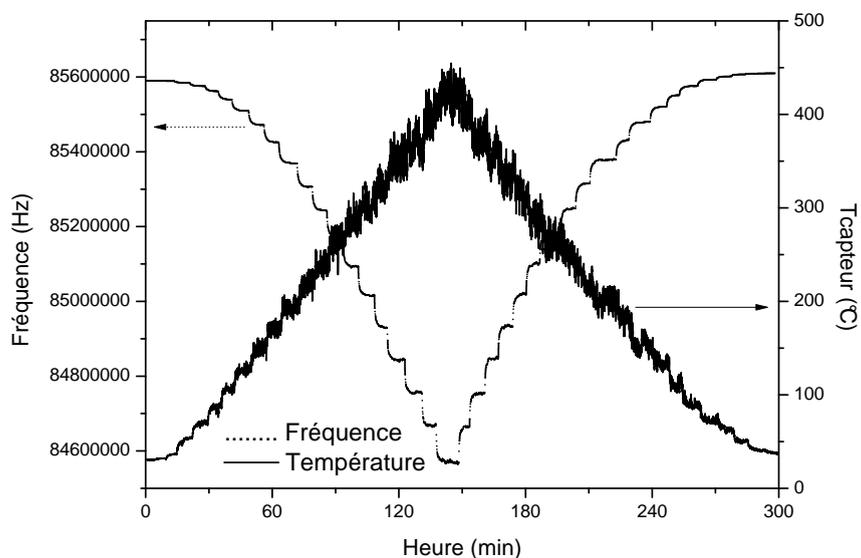


FIG. 4.15 – Suivi de la fréquence et de la température en fonction du temps avec prise de température par un thermocouple type K disposé sur la ligne à retard LGS.

Des mesures de température plus précises ont été réalisées avec un thermocouple scellé avec du ciment céramique (Ceramabond 503 D) : les relevés présentent un bruit de mesure d'environ 2 % de la valeur mesurée (figure 4.16) bien inférieur au bruit de mesure avec un thermocouple non scellé.

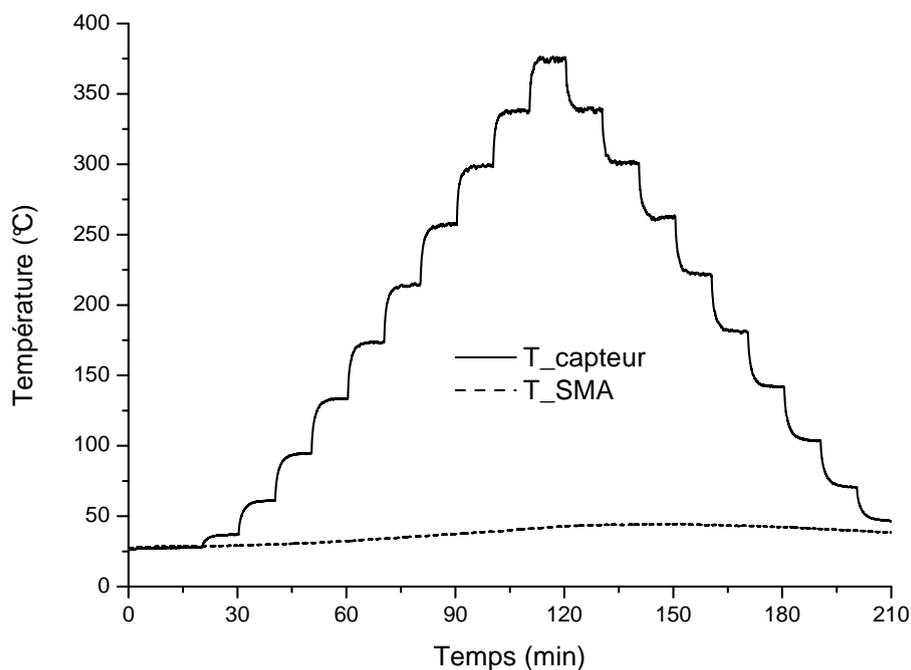


FIG. 4.16 – Suivi de la température de la ligne à retard LGS, avec un thermocouple scellé, et de la température d'un connecteur SMA, avec un thermocouple type K maintenu en contact par pression, en fonction du temps.

La température au niveau des connecteurs SMA atteint un maximum de  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour  $375\text{ }^{\circ}\text{C}$  au niveau du LGS. Cette architecture de plateforme montre bien l'intérêt de déporter la partie connectique de la "zone chaude" de la plateforme (les connecteurs SMA pouvant fonctionner jusqu'à  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Pour vérifier l'homogénéité de la température au niveau du chemin acoustique (figure 4.17), nous avons comparé les données des thermocouples avec celles obtenues par une caméra thermique (FLIR Thermacam Phoenix).

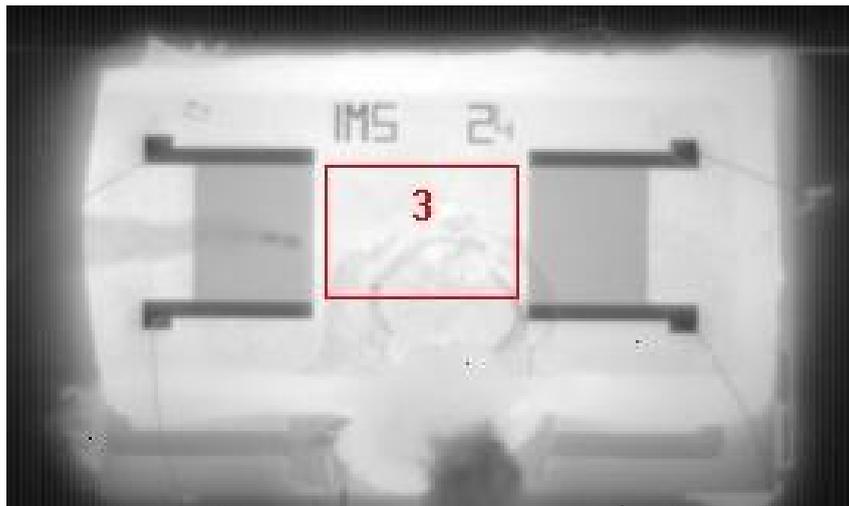


FIG. 4.17 – Zone d'investigation n° 3 de la caméra thermique sur le dispositif LGS.

Pour une plus grande précision de mesure de la caméra thermique, nous nous sommes focalisés sur une gamme de température précise, autour de  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , suite à un échelon de tension appliqué à la résistance chauffante. La figure 4.18 montre l'évolution de la température du chemin acoustique de la ligne à retard en fonction du temps dans trois configurations de mesure.

Il apparaît clairement que la mesure par thermocouple "appliqué" est plus bruitée, néanmoins, elle donne des valeurs proches des autres mesures avec un écart relatif de  $4\%$  par rapport aux données du thermocouple scellé. Ces résultats montrent qu'une mesure de température de surface, par thermocouple, est tout à fait suffisante et présente un coût bien plus faible qu'une caméra thermique.

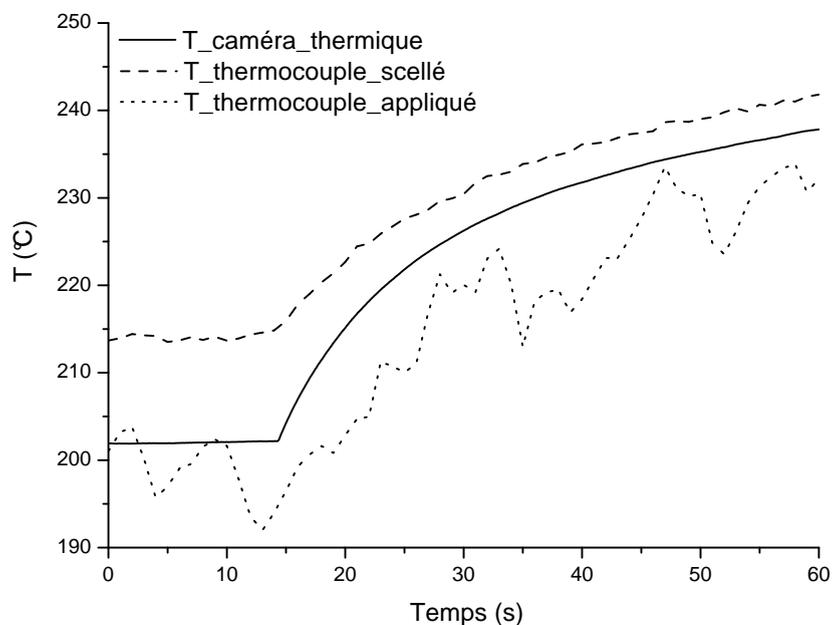


FIG. 4.18 – Évolution de la température du chemin acoustique de la ligne à retard LGS, observée avec un thermocouple scellé, un thermocouple appliqué et par une caméra thermique, en fonction du temps.

La figure 4.19 ci-dessous compare les résultats de modélisation des effets thermiques sur la fréquence du capteur et les résultats expérimentaux obtenus sur notre plateforme.

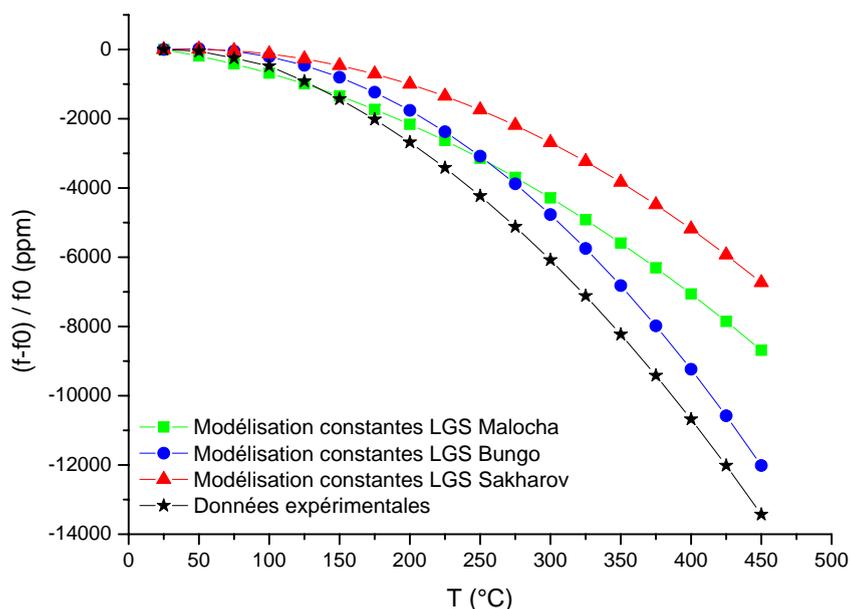


FIG. 4.19 – Variation de fréquence relative du capteur LGS en fonction de la température par modélisation, pour trois jeux de coefficients du LGS, et avec les données expérimentales obtenues avec le thermocouple appliqué.

Trois bases de données pour le matériau LGS, déjà mentionnées au début de ce chapitre, ont été utilisées :

- S. Sakharov en 1995([29]),
- A. Bungo en 1999([28]),
- D. C. Malocha en 2000([27]).

Sur la gamme de température de notre dispositif, le modèle utilisant les données de A. Bungo semble présenter une plus grande similitude avec nos résultats expérimentaux. Dans la gamme de température  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , les courbes évoluent de manière quasi-linéaire. Les données expérimentales donnent une pente de  $-57\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$  contre  $-55\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$  pour la modélisation avec les données de A. Bungo [28]. En considérant la figure 4.15 on constate un bruit de mesure du même ordre de grandeur que l'écart observé entre le modèle théorique de A. Bungo et les données expérimentales sur la figure 4.19.

Le platine est le matériau utilisé pour réaliser la résistance chauffante. Il possède une résistance qui évolue linéairement en fonction de la température, entre  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Il suffit donc d'un cycle de température sur notre plateforme pour collecter les données relatives à la variation de fréquence du capteur en temps réel, ainsi que la variation de résistance mesurée en fonction de la température. Ces données permettent alors de dresser un abaque température/résistance/fréquence. De cette manière, on peut envisager un double contrôle de la température appliquée (résistance et fréquence) en utilisant la ligne à retard comme un capteur de température.

Afin d'évaluer la reproductibilité et la fiabilité de notre dispositif, des cycles de température ont été répétés sur une plateforme dédiée. Celle-ci a subi dix cycles, à raison de 2 cycles par jour pendant 5 jours tout en enregistrant la fréquence de l'oscillateur (figure 4.20). Les paliers de tension appliqués à la résistance chauffante sont toujours de 2 V toutes les dix minutes de 0 V jusqu'à 20 V en croissant puis en décroissant.

Sur la figure 4.20, on voit une différence entre le premier cycle et les suivants. Il semblerait que le premier cycle permette à l'ensemble de la structure de se stabiliser. Par la suite, il n'y a pas de véritable tendance qui se dégage entre le deuxième et le dixième cycle. La variation de fréquence est évalué 770 kHz pour une variation de température de  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Les réponses en fréquence sont toujours semblables et montrent que la plateforme donne une réponse reproductible et fiable.

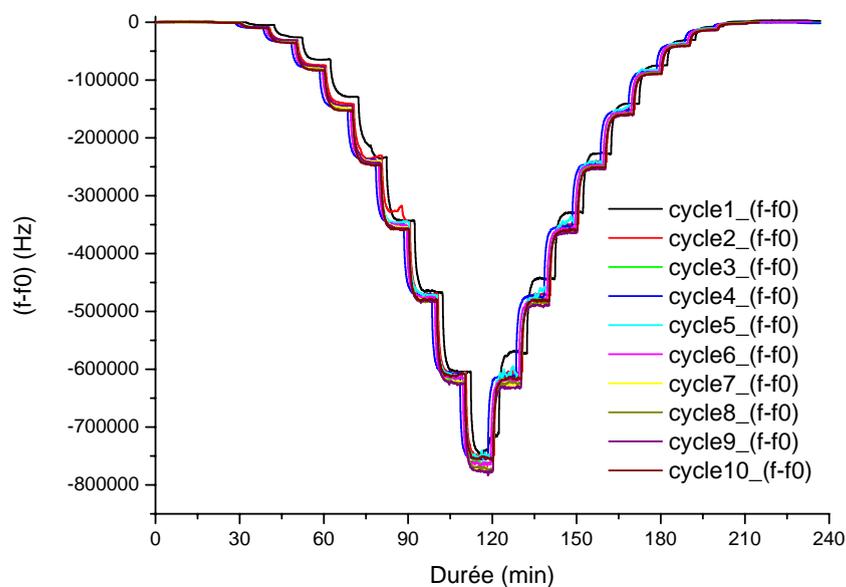


FIG. 4.20 – Variation de fréquence en fonction du temps du capteur LGS sur 10 cycles de température.

La figure 4.21 présente la température du capteur LGS en fonction de la puissance appliquée à la résistance chauffante ( $18 \Omega$ ). Cette mesure a été faite avec le thermocouple "maintenu" sur le LGS. La température est d'environ  $360 \text{ }^\circ\text{C}$  pour une puissance maximale de  $10.5 \text{ W}$  (tension de  $20 \text{ V}$ ).

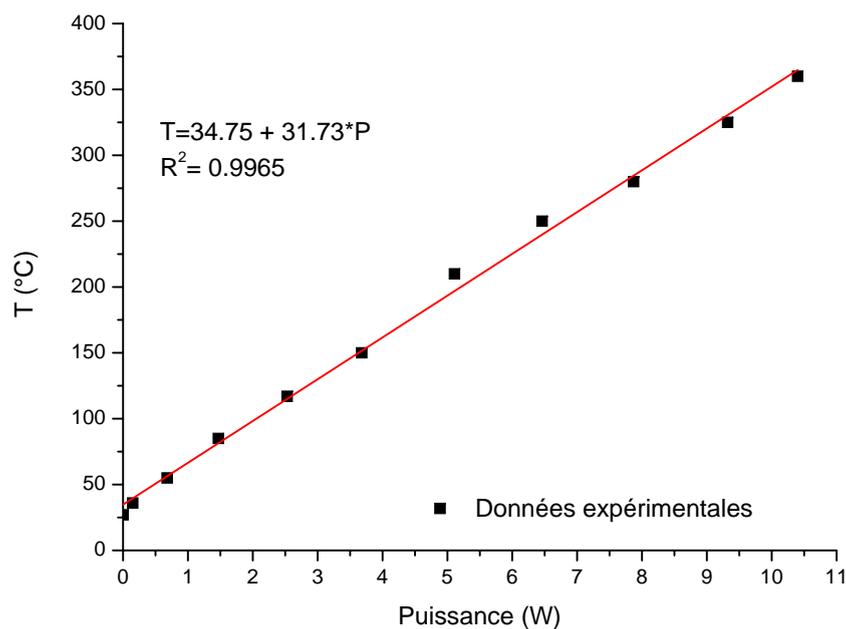


FIG. 4.21 – Variation de température en fonction de la puissance appliquée sur la résistance chauffante de  $18 \Omega$ .

Après cyclage, cette même plateforme a été caractérisée à nouveau sous analyseur de réseau (figures 4.22, 4.23, 4.24).

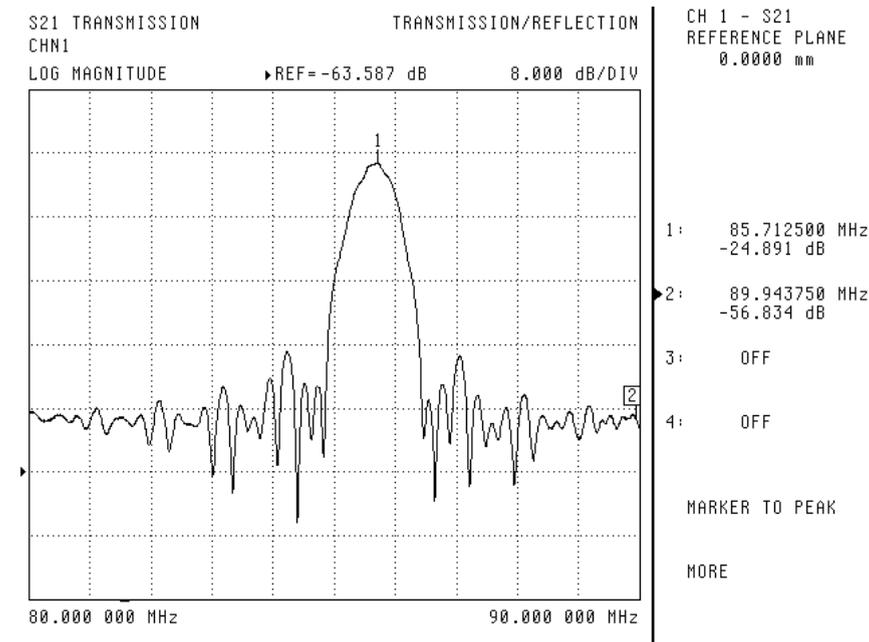


FIG. 4.22 – Caractérisation fréquentielle du gain en transmission  $S_{21}$  d’une plateforme acoustique LGS après 10 cycles de 25 °C à 360 °C ( $\lambda = 32 \mu\text{m}$ ,  $L_{cc} = 7.8 \text{ mm}$ ).

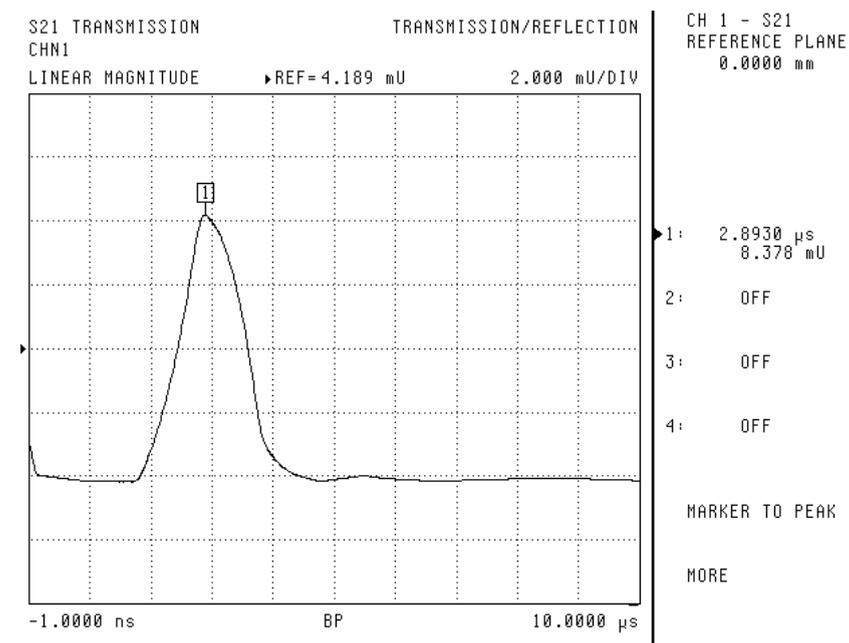


FIG. 4.23 – Caractérisation temporelle sous analyseur de réseau d’une plateforme acoustique LGS après 10 cycles de 25 °C à 360 °C ( $\lambda = 32 \mu\text{m}$ ,  $L_{cc} = 7.8 \text{ mm}$ ).

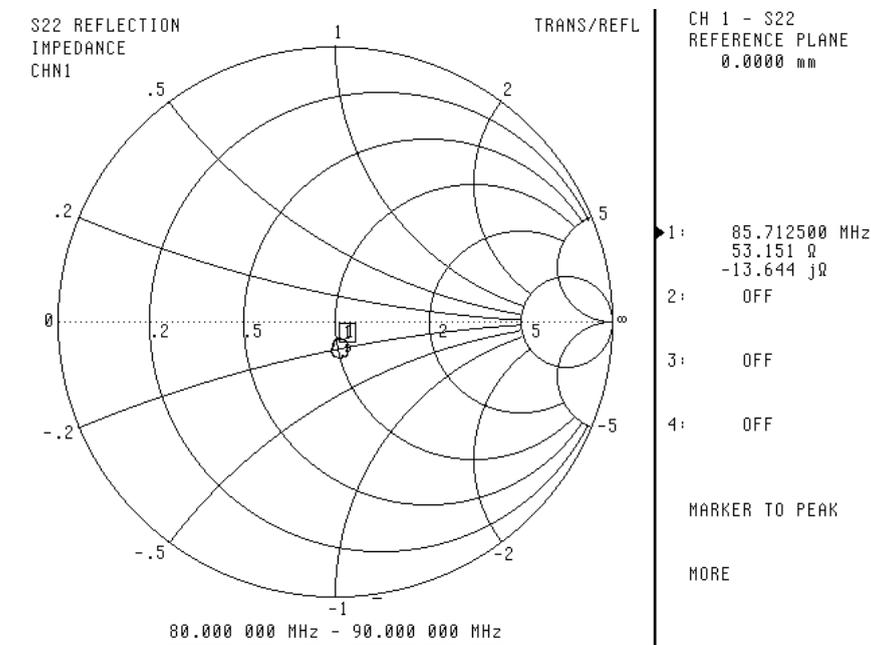


FIG. 4.24 – Caractérisation fréquentielle du paramètre de réflexion  $S_{22}$  d’une plateforme acoustique LGS après 10 cycles de 25 °C à 360 °C ( $\lambda = 32 \mu\text{m}$ ,  $L_{cc} = 7.8 \text{ mm}$ ).

Les performances électriques n’ont pas été dégradées par rapport aux courbes de caractérisation avant cyclage (figures 4.7, 4.8 et 4.9). Le minimum de pertes est d’environ 25 dB (contre 24 dB avant cyclage) et le niveau de la ligne de base est de 56 dB. Le dispositif est donc toujours opérationnel. L’ensemble de ces résultats est donc très encourageant pour notre problématique de fonctionnement en ambiance sévère haute température.

### 4.2.3 Suivi en temps réel de la cuisson d’une couche mésoporeuse

Afin de poursuivre le développement de la plateforme, nous avons déposé une couche sensible mésoporeuse de  $TiO_2$ . Pour cela, nous avons sélectionné une plateforme déjà assemblée et câblée sur laquelle nous avons déposé la solution par la technique de capillarité présentée dans la section 3.2. De cette manière, nous pouvons utiliser la résistance chauffante de la plateforme pour assurer la cuisson la couche et suivre en temps réel la fréquence du capteur pendant la structuration.

Le programme choisi pour la cuisson est un échelon de 0.1 V toutes les minutes de 0 V à 20 V qui permet d’obtenir un gradient moyen de  $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Ce programme a été établi en fonction des études menées sur la structuration d’oxyde de titane [54]. En effet, plus le gradient de température est faible, plus la cristallisation se fait à basse température (environ 400 °C pour un gradient de  $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

La figure 4.25 présente l'évolution de la fréquence et de la température du capteur LGS à nu (courbe noire) et du capteur pendant la cuisson de la couche (courbe rouge). Pour une puissance maximale appliquée de 13 W, la température au niveau du chemin acoustique de la ligne à retard (et de la couche mésoporeuse) est de 450 °C. Il apparaît nettement que l'influence du film déposé sur la température du capteur est négligeable. Une fois la cuisson terminée, l'épaisseur de la couche mésoporeuse de  $TiO_2$  est d'environ 65 nm (figure 4.27).

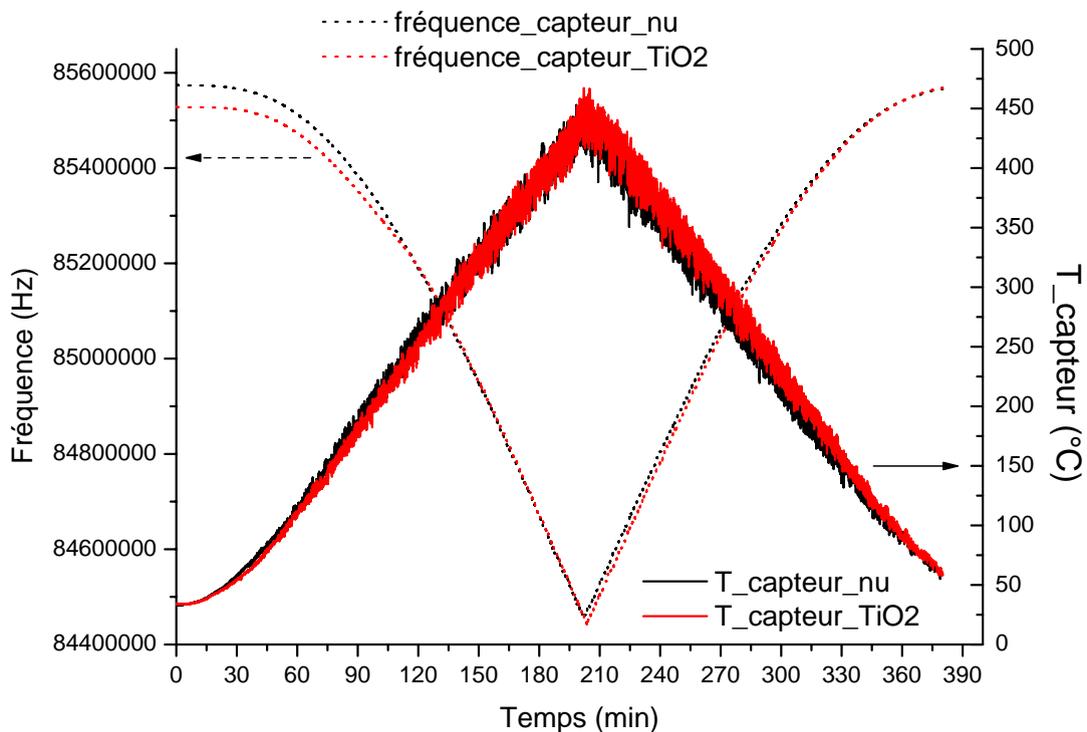


FIG. 4.25 – Évolution de la fréquence et de la température pour le capteur nu (noir) et le capteur pendant la cuisson de la couche sensible (rouge) en fonction du temps.

Sur la figure 4.26 a été reportée la variation de fréquence due à la structuration de la couche sensible. Cette variation est déterminée par la différence entre la variation de la fréquence du capteur nu et la variation de fréquence du capteur pendant la cuisson de la couche. Jusqu'à 4 W, soit une température d'environ 200 °C, on observe une variation de fréquence de 11 kHz correspondant à l'évaporation des solvants.

Puis de 4 W à 7 W, la température passe de 200 °C à 250 °C, ce qui correspond à la zone dans laquelle les tensioactifs sont détruits, libérant ainsi les pores. Cette diminution de la masse de la couche sensible se traduit par une augmentation de fréquence importante, de près de 41 kHz. Ensuite de 7 W à 13 W, la température augmente jusqu'à 450 °C. Dans cette zone, la variation de fréquence est relativement faible, environ 8 kHz, et on ne perçoit pas de rupture ou de changement.

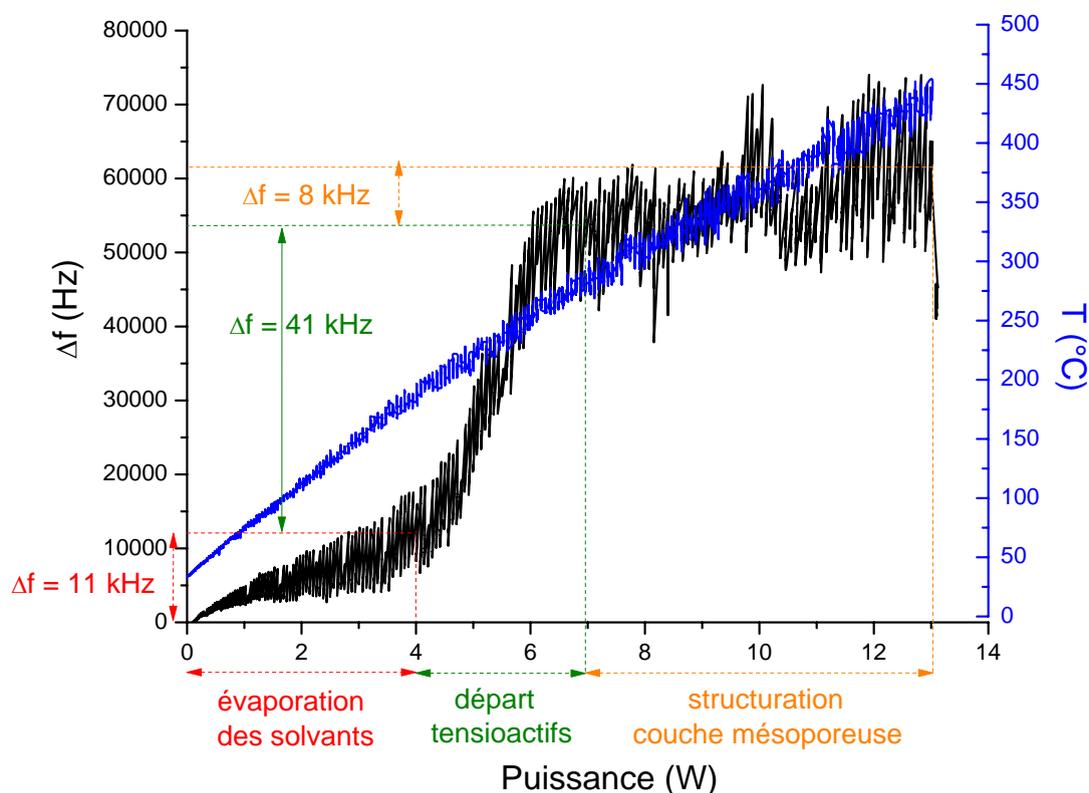


FIG. 4.26 – Suivi de la variation de fréquence (noir) et de la température (bleu) d'un SAW sur substrat LGS due à la cuisson d'une couche sensible de  $TiO_2$  en fonction de la puissance appliquée à la résistance chauffante.

Cette même couche de  $TiO_2$  a été caractérisée par ellipsométrie pour accéder à la porosité, à l'épaisseur de la couche ainsi qu'à la répartition de taille des pores et des microcanaux (figures 4.27 et 4.28). Une isotherme de type IV, avec une porosité de 25 % et une épaisseur de 65 nm sont observées.

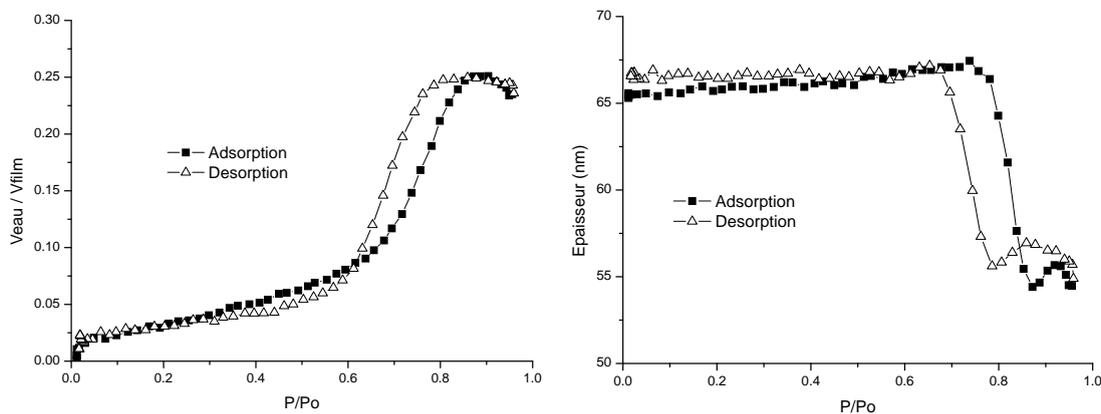


FIG. 4.27 – Isotherme de sorption (gauche) et épaisseur du film de  $TiO_2$  (droite), structuré avec la plateforme haute température, en fonction de l'humidité relative.

La taille des pores est évaluée à environ  $4.5 \text{ nm} \times 9 \text{ nm}$  et celle des microcanaux à  $3.5 \text{ nm} \times 6 \text{ nm}$ . La cuisson de la couche a été réalisée via la plateforme chauffante et non avec le "procédé classique" décrit dans le chapitre 3.2. La couche de  $TiO_2$  n'a pas été placée dans une cloche à humidité. La répartition de la taille des pores est donc moins "homogène" que dans les précédentes couches de  $TiO_2$  réalisées (figure 3.13).

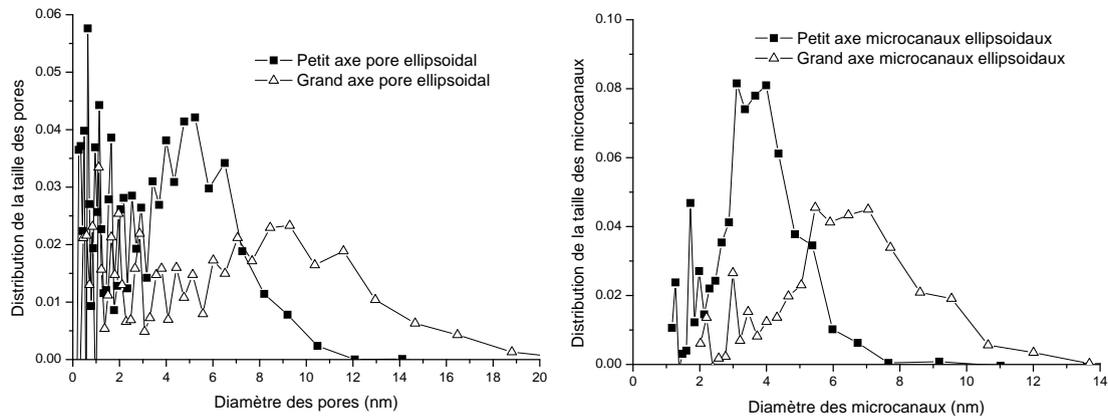


FIG. 4.28 – Répartition de la taille des pores (gauche) et des microcanaux (droite) pour une couche mésoporeuse de  $TiO_2$  de 65 nm, structurée avec la plateforme haute température, en fonction de l'humidité relative.

Après cuisson, La couche de  $TiO_2$  présente un indice de réfraction de 1.8 qui correspond à l'indice de réfraction d'une couche cristallisée [54]. Cette mesure ellipsométrique démontre la faisabilité de cuire et cristalliser une couche de  $TiO_2$  avec notre plateforme.

## Conclusion

Ce dernier chapitre décrit le comportement de la plateforme acoustique en environnement haute température. Des modélisations numériques relatives à l'influence de la température sur la fréquence de fonctionnement de dispositifs à ondes de surface, pour des substrats de Quartz et de Langasite, ont montré une bonne corrélation avec les résultats de la littérature, ainsi qu'avec les mesures expérimentales.

La plateforme a été testée en température en utilisant sa résistance chauffante en Platine sérigraphié. Des caractérisations sous analyseur de réseau, avant et après cyclage, ainsi que des suivis en temps réel de la fréquence du SAW LGS sous contrainte thermique ont validé le fonctionnement de la plateforme pour des températures allant jusqu'à  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  ainsi que la reproductibilité des mesures.

Finalement, nous avons mis en place un protocole permettant de déposer et de suivre, in situ et en temps réel, la structuration du film inorganique nanostructuré. Les pro-

---

propriétés mécaniques des matériaux mésoporeux sont encore aujourd'hui peu connues et cette approche constitue alors, une innovation et un challenge technologique quant à la compréhension des phénomènes physiques liés à la structuration des nanomatériaux.



# Conclusion générale

Ces travaux portent sur l'étude, la conception et la caractérisation expérimentale d'une plateforme à ondes acoustiques de surface dédiée à la détection de composés chimiques en environnement haute température. Ils s'inscrivent dans le contexte "véhicules propres" avec la nouvelle norme Euro 5 et bénéficient d'un cofinancement de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et du constructeur automobile Renault.

Cette étude débute par une synthèse bibliographique des matériaux piézoélectriques pouvant fonctionner à des températures d'environ 400 °C (chapitre 1). Nous pouvons citer, parmi d'autres, certaines céramiques de type Perovskite et les matériaux isotopes du Quartz comme le Phosphate de Gallium ( $GaPO_4$ ) ou le Langasite (LGS). C'est ce dernier que nous avons sélectionné. En effet, certaines orientations cristallographiques, notamment celle avec les angles d'Euler (0 °, 140 °, 25 °) utilisée pour ces travaux, possèdent un coefficient de couplage électromécanique trois fois supérieur à celui des coupes standard du Quartz. De plus, le LGS ne présente aucune transition de phase ou de perte de sa piézoélectricité jusqu'à sa température de fusion de 1473 °C.

Par la suite, nous avons conçu des dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW) sur un substrat de LGS. Des échantillons ont été réalisés grâce au soutien du Réseau Technologique de Base (RTB) du CNRS-LAAS à Toulouse, avec diverses métallisations (Ti-Au, Ti-Pt, Mo). Les caractérisations par analyseur de réseau, présentées dans le chapitre 2, ont permis de valider le nouveau dispositif, avec une métallisation type de Titane-Platine, et une fréquence de fonctionnement de 85 MHz. Une plateforme complète de détection a été réalisée au laboratoire IMS. Elle se compose d'une ligne à retard sur substrat Langasite reportée sur une structure chauffante en alumine sérigraphiée.

Dans le chapitre 3, nous avons mis en avant l'intérêt de matériaux inorganiques nanostructurés en tant que couche sensible. En effet, ces matériaux préparés par le procédé Sol-Gel, possèdent une très bonne stabilité chimique, mécanique et thermique et leur structure mésoporeuse permet d'augmenter la surface active et ainsi d'augmenter le nombre de sites de sorption potentiels.

Plusieurs procédés ont été testés afin de déposer des films minces sur le chemin de propagation des dispositifs acoustiques. Les dépôts ont montré une bonne compatibilité avec la propagation de l'onde. Les épaisseurs des couches obtenues ont été mesurées par ellipsométrie et profilométrie. Le procédé de dépôt par photolithographie reste le plus reproductible et le plus précis alors que les procédés de dépôts par capillarité et par masquage Kapton sont plus rapides et plus économiques.

Des tests de détection de vapeur d'eau et de composés organiques volatils, tels que l'éthanol et le toluène, ont mis en avant de bonnes sensibilités avec des détection de variations de concentration :

- inférieures au % d'humidité relative pour la détection d'eau,
- de quelques ppm pour les détections d'éthanol et toluène.

A partir de l'ensemble de ces éléments, les validations expérimentales du fonctionnement en environnement sévère de cette plateforme ont été présentés dans le chapitre 4. Ainsi un programme a été développé afin de modéliser et évaluer l'influence de la température sur le comportement d'un tel dispositif. Les résultats obtenus, pour différentes coupes cristallographiques de Quartz et de LGS, se sont révélés en accord avec ceux présentés dans la littérature.

Des cyclages en température ont permis de vérifier la stabilité de la plateforme et la reproductibilité des mesures. Après dix cycles complets de montée/descente, jusqu'à 450°C, les caractérisations à l'analyseur de réseau n'ont pas montré de dégradation du signal acoustique (fréquence de fonctionnement, pertes d'insertion). Les résultats expérimentaux obtenus lors de ces mesures s'avèrent concorder avec nos modélisations et avec les données de plusieurs autres équipes, travaillant aussi sur le Langasite.

Ces travaux de thèse ont ainsi contribué à la réalisation d'une plateforme acoustique complète pour la détection de composés chimiques, capable de travailler à haute température. Les résultats des caractérisations électriques et thermiques ont validé l'approche retenue pour la conception de ce dispositif. Des tests complémentaires de détection de vapeurs méritent d'être poursuivis. L'utilisation de la résistance chauffante permettra de déterminer les températures optimales pour les sorptions/désorptions des gaz, par rapport à leur affinité avec la couche sensible. Plusieurs perspectives sont envisagées pour améliorer le système :

- miniaturiser les différents éléments pour réduire la puissance consommée,
- optimiser la géométrie de la résistance chauffante pour augmenter la température maximale atteinte au niveau du substrat LGS tout en réduisant la consommation,
- remplacer les métallisation Ti-Au et Ti-Pt des transducteurs interdigités par des métallisations Ta-Pt ou Zr-Pt pour limiter les phénomènes de migration et d'oxydation.

Au-delà du travail technologique réalisé : mise en œuvre d'un nouveau substrat piézo-électrique, conception d'une cellule de mesure autonome fonctionnant en environnement haute température, étude de méthodes de dépôts adaptées, nous soulignerons les fortes potentialités de l'alliance entre dispositifs à ondes acoustiques et couche inorganique mésoporeuse.

En effet, outre les résultats prometteurs obtenus en détection de gaz, c'est un champ d'investigation extrêmement large qui est ouvert. Les matériaux mésoporeux sont sollicités dans de nombreux domaines (catalyse, traitement de surface...) et font l'objet de multiples études, pour lesquelles une caractérisation de leurs propriétés mécaniques est nécessaire. Peu de méthodes le permettent, la plus typique étant l'ellipsométrie qui présente des limitations (qualité optique du dépôt, différence d'indice de réfraction entre film déposé et substrat).

Ainsi, le suivi en temps réel de la cristallisation d'un matériau inorganique grâce à notre plateforme haute température, abordé à la fin du chapitre 4, ou encore de manière plus générale, la caractérisation mécanique dynamique de films minces grâce à un capteur à ondes de Love (thèse de Laurianne Blanc) sont autant de challenges qui permettront de mieux comprendre les mécanismes régissant la "dimension nano" et leur impact sur les propriétés des couches réalisées.

Cette étude pluridisciplinaire est le fruit d'une étroite collaboration avec le Laboratoire de la Chimie et de la Matière Condensée de Paris (UPMC, CNRS-UMR 7574, Collège de France), qui nous a apporté son expertise et son savoir dans l'élaboration et la caractérisation des matériaux nanostructurés.



# Annexe A

## Une grande variété de capteurs de gaz

Tout d'abord, on peut différencier deux types de systèmes : les analyseurs et les capteurs chimiques. Les analyseurs sont des systèmes complexes associant des éléments mécaniques, chimiques et électriques (les chromatographes, les spectromètres, les ellipsomètres. . .). Ils sont généralement encombrants, coûteux et ne permettent pas des mesures *in situ*. Bien que fournissant une analyse complète et précise des gaz, ces instruments nécessitent un temps de réponse souvent long.

Les capteurs chimiques sont des systèmes plus compacts et faciles à manipuler, qui sont constitués d'une couche sensible permettant d'effectuer la reconnaissance chimique d'un gaz, et d'un transducteur qui traduit le phénomène d'interaction chimique en signal électrique. Ils présentent donc des avantages d'encombrement réduit, de faible consommation énergétique, de faible coût avec un temps de réponse court et la possibilité de mesure sur site. Nous allons détailler les différents capteurs de gaz existants. La description des différents capteurs s'appuie sur les références [7] et [55].

### A.1 Capteurs optiques

Le développement du domaine des télécommunications et donc des fibres optiques (A.1) a permis de concevoir des capteurs de gaz d'un genre nouveau. Ces capteurs comportent une source lumineuse ainsi qu'un détecteur. La fibre optique se compose d'un coeur d'indice de réfraction  $n_1$  et de la gaine protectrice d'indice  $n_2 \leq n_1$  et le milieu environnant d'indice  $n_0$ .

L'équation régissant la propagation de la lumière dans la fibre est définie par :

$$n_0^2 * \sin^2(\theta_0) = n_1^2 - n_2^2 \quad (\text{A.1})$$

$\theta_0$  étant l'angle d'incidence du rayon.

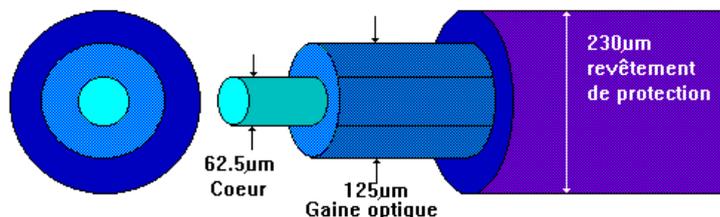


FIG. A.1 – Schéma de principe d'une fibre optique

Par la suite, plusieurs cas sont possibles :

- le réactif se trouve à l'extrémité de la fibre. Il peut être une substance dont l'absorption varie en présence de l'espèce cible, ou une substance présentant des propriétés de fluorescence ou phosphorescence qui dépendent de la concentration de l'espèce à détecter,
- le réactif est en fait la gaine de la fibre. Par exemple un polymère avec des propriétés d'adsorption connues pour l'espèce cible. Le gaz, une fois adsorbé sur le polymère, modifie son indice de réfraction et donc la puissance lumineuse reçue par le détecteur.

L'avantage majeur de ce type de dispositif est qu'il est facile de le déporter pour sonder des environnements dangereux (explosifs ou radioactifs). Néanmoins les matériaux utilisés, comme les gaines plastiques, ne se prêtent pas à une utilisation en température.

## A.2 Capteurs catalytiques

Les sites industriels utilisant de grandes quantités de gaz inflammables ont un besoin accru de capteurs de gaz. La détection est bien souvent effectuée par des capteurs catalytiques de type "pellistor". La figure A.2 décrit le schéma de principe correspondant : un fil de platine est recouvert d'une pastille de céramique (souvent de l'alumine), elle-même recouverte par un catalyseur poreux de combustion (basé sur des métaux de transition réactifs comme le palladium ou le platine). Ces gaz sont oxydés au contact d'un catalyseur de combustion chauffé.

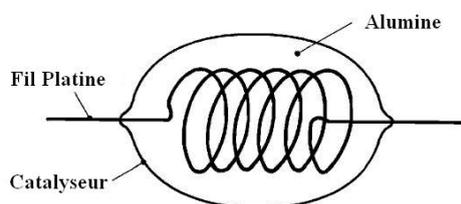


FIG. A.2 – Schéma de principe d'un capteur de type pellistor

Le fil de platine a un double emploi puisqu'il sert à la fois à réguler la température du système mais aussi à contrôler la combustion par l'enregistrement de sa variation de résistance (phénomène exothermique). Le platine est l'élément privilégié grâce à ses propriétés chimiques de catalyse, à sa résistance à la corrosion et pour ses propriétés physiques comme sa ductilité et son point de fusion élevé.

Ce type de capteur est relativement simple d'un point de vue conception, de petite taille et économique. Il est possible de l'utiliser en montage différentiel pour s'affranchir des perturbations dues à l'environnement comme l'humidité ou la température. Néanmoins il est peu sélectif et peu sensible (quelques pour cent). De plus, la durée de vie est limitée par l'empoisonnement du catalyseur.

### A.3 Capteurs à oxydes métalliques semiconducteurs

Le principe de fonctionnement des capteurs à oxydes semiconducteurs est basé sur les variations de la conductivité ou de la résistance de la couche sensible dues au dopage par l'adsorption de gaz. Les couches d'oxydes métalliques comportent généralement des défauts dans le réseau cristallin les faisant passer du statut d'isolant (dans le cas où leur structure cristallographique est parfaitement stoechiométrique) au statut de semiconducteur.

Dans la théorie des bandes, les défauts génèrent des niveaux d'énergie discrets dans la structure même du matériau. Les porteurs de charges ainsi présents dans le matériau interviennent dans le mécanisme de liaison d'une espèce gazeuse à la surface de la couche d'oxyde semiconducteur. Si les espèces venant s'y adsorber possèdent des propriétés de donneurs ou d'accepteurs de charges, cela entraîne une modification de la distribution de charge sous la surface du semiconducteur et donc une variation de la conductivité du matériau.

Ces capteurs sont utilisés dans de nombreuses applications grâce à une bonne sensibilité et un grand nombre de gaz détectables tels que oxyde et monoxyde de soufre ou de carbone, hydrocarbures, ozone ([8], [56]). Un étalonnage fréquent ainsi que l'optimisation des plages de température pour chaque gaz à détecter permettent d'améliorer les réponses du capteur.

Les temps de réponse sont de l'ordre de la seconde et le coût de fabrication est faible (sérigraphie ou technologie silicium). Finalement ces capteurs représentent la grande majorité des capteurs de gaz actuellement sur le marché (figure A.3). Ils sont utilisés comme capteur d'humidité ou de composés organiques volatils mais ne présentent pas de sélectivité ce qui limite leur utilisation.

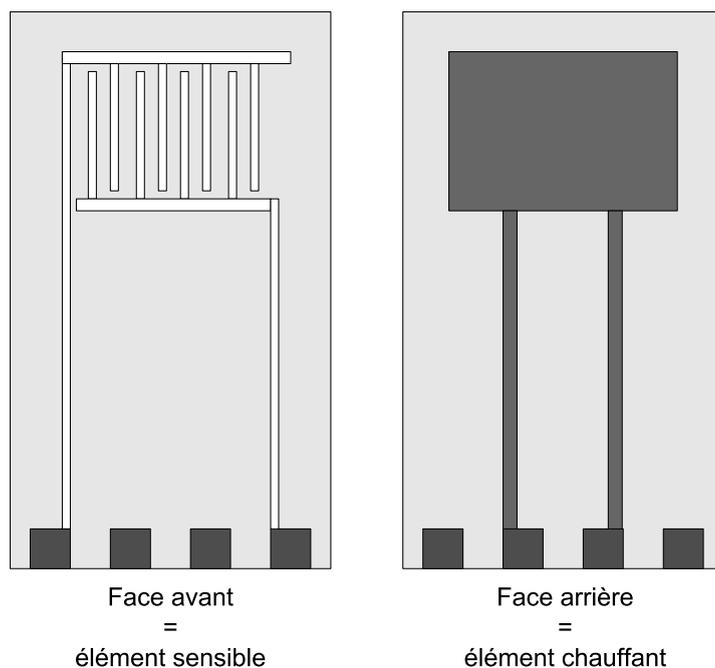


FIG. A.3 – Capteur  $SnO_2$  sérigraphié avec l'élément sensible en face avant et la résistance chauffante en face arrière

## A.4 Capteurs potentiométriques

Les capteurs potentiométriques sont utilisés pour la régulation de la combustion dans les moteurs automobiles. Nous prendrons ici l'exemple de la sonde Lambda. Les moteurs brûlent de la matière organique et rejettent des gaz nocifs pour l'environnement. La sonde Lambda, installée entre le moteur et le pot catalytique, mesure la quantité résiduelle d'oxygène contenue dans les gaz d'échappement et transmet ces informations au bloc de commande moteur. Celui-ci traite ce signal et ajuste en conséquence le mélange carburant/air optimal au niveau du régulateur de mélange.

La sonde est positionnée de telle manière que l'électrode extérieure (couche platine extérieure) est immergée dans les gaz d'échappement, alors que l'électrode intérieure est au contact de l'air ambiant (A.4). Étant donné que les céramiques au dioxyde de zirconium deviennent conductrices des ions oxygène aux alentours de  $300^{\circ}\text{C}$ , une tension s'établit entre l'électrode interne et l'électrode externe, selon les différentes teneurs en oxygène relevées par chacune des électrodes.

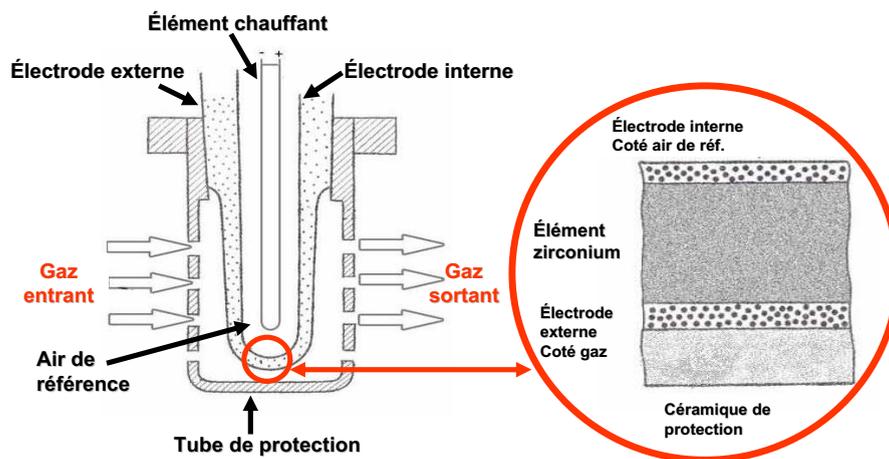


FIG. A.4 – Schéma de la sonde Lambda de la société NGK ([57])

Ces capteurs présentent beaucoup d'avantages tels que :

- une taille réduite,
- une bonne résistance aux chocs thermiques et mécaniques,
- une faible consommation d'énergie,
- des temps de réponse courts (inférieurs la seconde),
- une fiabilité satisfaisante,
- une durée de vie importante (environ 5 ans).

## A.5 Les capteurs à effet de champ

Contrairement au transistor bipolaire, le transistor MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor, figure A.5) fait appel à un seul type de porteur de charges. Le principe de base repose sur l'effet de champ appliqué à la superposition d'une couche de métal ("grille"), d'une couche d'oxyde et d'une couche de semiconducteur ("substrat").

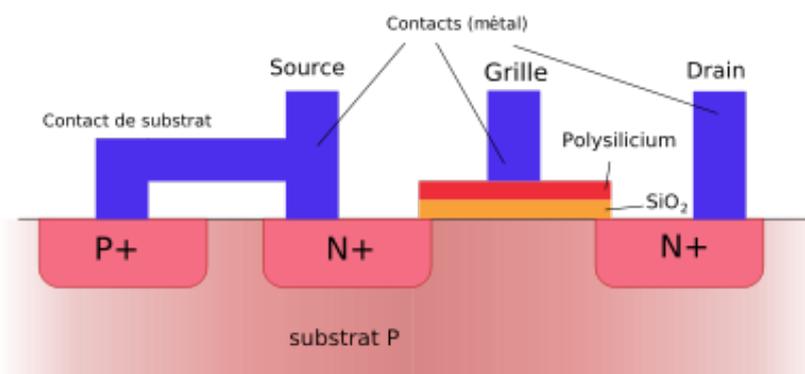


FIG. A.5 – Descriptif d'un transistor MOSFET ([58])

Au fur et à mesure de l'augmentation de cette différence de potentiel, les charges libres dans le semiconducteur sont repoussées de la jonction semiconducteur/oxyde, créant tout d'abord une zone dite de "déplétion", puis lorsque la différence de potentiel est suffisamment grande il apparaît une zone "d'inversion". Cette zone d'inversion est donc une zone où le type de porteurs de charges est opposé à celui du reste du substrat, créant ainsi un "canal de conduction".

Ces dispositifs sont réalisés avec la technologie silicium permettant d'obtenir une très grande reproductibilité à faible coût. Néanmoins, les empilements de couches métalliques étant nombreux, une utilisation en température engendrerait des phénomènes d'oxydation ou de délamination relativement courants sur ce genre de dispositifs. Il existe cependant des MOSFET adaptés à la haute température, utilisant des matériaux tels que le Carbure de Silicium et donc beaucoup plus coûteux.

## A.6 Capteurs à microstructures mobiles

L'intérêt pour les capteurs à microstructures mobiles est apparu peu après la commercialisation de plus en plus courante des microscopes à force atomique (AFM). Ces derniers (figure A.6) utilisent une micropoutre placée à quelques nanomètres d'un échantillon. On peut alors caractériser l'état de la surface de l'échantillon en observant les modifications des propriétés mécaniques de la poutre, très sensible au milieu environnant.

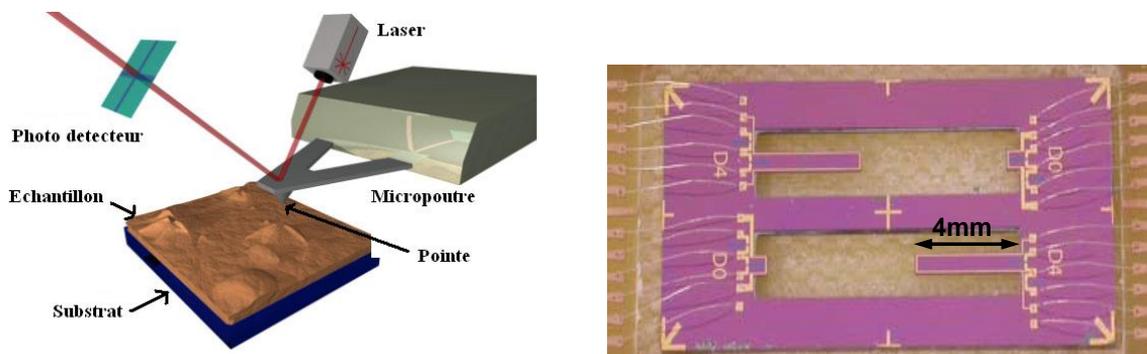


FIG. A.6 – Schéma de principe d'un microscope à force atomique (gauche [59]) et exemple de réalisation de micropoutre au laboratoire IMS ([60])

Les forces d'interaction mises en jeu sont les forces de Van der Waals et les forces Coulombiennes. Les performances de ce type de dispositif sont dues à la réduction de la taille de la structure qui s'accompagne de l'augmentation du rapport surface d'analyse/volume de l'appareillage.

D'autre part, les procédés utilisés pour la fabrication de tels dispositifs s'appuient sur les technologies classiques de la microélectronique (la technologie silicium, la photolithographie, la gravure...). Tous ces avantages ont poussé les équipes de recherches (et notamment l'équipe microsystème de l'IMS) à travailler sur les microstructures mobiles (figure A.6) pour la détection de gaz.

De nombreuses techniques de mesure sont envisageables pour enregistrer les variations de propriétés de la poutre :

- une mesure optique dans laquelle un laser est focalisé sur l'extrémité de la poutre et réfléchi vers un détecteur. La flexion de la poutre est alors mesurée par une photodiode,
- une mesure piézoélectrique : une couche piézoélectrique recouvre la surface de la poutre et la mise en mouvement de la poutre se traduit par une modification de la densité de charge électrique à la surface de la couche,
- une mesure piézorésistive qui est comparable à celle précédemment citée mais où on mesure une variation de la résistance,

- une mesure capacitive : la poutre constitue l'armature mobile d'un condensateur. Une électrode fixe en vis-à-vis avec la structure mobile permet de créer une capacité variable en fonction de l'amplitude de la flexion de la poutre,
- une mesure fréquentielle dans laquelle une modification de la fréquence de travail de la poutre est due à l'effet de masse lors de l'adsorption.

Pour les dispositifs dont le but est la détection de gaz, une couche sensible est déposée sur la poutre et le phénomène de sorption de l'espèce cible sur cette couche modifie les propriétés physico-chimiques de la couche et par conséquent les propriétés mécaniques de la poutre.

Pour obtenir les capteurs les plus performants possibles, deux critères sont à prendre en compte :

1. la nature de la couche sensible, qui doit avoir la plus grande affinité possible avec l'espèce cible (sans création de liaisons covalentes par soucis de réversibilité) et être facilement déposable sur la poutre,
2. l'optimisation des dimensions et de la géométrie de la poutre pour avoir une structure réactive sans altérer sa durée de vie.

Ces capteurs présentent généralement une bonne sensibilité (ppm) et peuvent être réalisés avec différentes technologies (couches épaisses, silicium. . .). Néanmoins, la géométrie des micropoutres s'avère délicate pour un travail en température. En effet les facteurs de formes étant élevés et la structure fragile, les cycles de température risquent de détériorer rapidement la structure (fatigue, corrosion).

## Annexe B

### Encre céramique Platine



## Electro-Science Laboratories, Inc.

416 East Church Road • King of Prussia, PA 19406-2625, U.S.A  
610-272-8000 • Fax: 610-272-6759 • www.ElectroScience.com • Sales@ElectroScience.com

### CERMET PLATINUM CONDUCTOR

### 5544

ESL 5544 is a screen printable, fritted Pt conductor for use on 96% alumina substrates in resistance-thermometer and heater applications. The TCR of the fired film is more than 3300 ppm/°C. The change of resistance is linear over the range of -50°C to +500°C.

#### PASTE DATA

<b>RHEOLOGY:</b>	Thixotropic, screen printable paste
<b>VISCOSITY:</b> (Brookfield RVT, ABZ Spindle, 10 rpm, 25.5°C±0.5°C)	160±25 Pa-s
<b>METALLIC PHASE:</b>	platinum
<b>BONDING MECHANISM:</b>	Fritted
<b>SHELF LIFE:</b>	6 Months

#### PROCESSING

<b>SCREEN/MESH/EMULSION:</b>	325/37.5 µm
<b>LEVELING TIME: (25°C)</b>	5-10 minutes
<b>DRYING AT 125°C:</b>	10-15 minutes
<b>FIRING RANGE:</b>	980°C-1300°C
<b>OPTIMUM:</b>	1200°C
<b>CALIBRATION TEMPERATURE:</b>	980°C
<b>TIME AT PEAK:</b>	10 minutes
<b>SUBSTRATE OF CALIBRATION:</b>	96% alumina
<b>THINNER:</b>	ESL 401

5544 0107-C

#### ESL Affiliates

Japan: ESL-Nippon Company, Ltd. • Sukegawa Bldg. • 6<sup>th</sup> floor • 3-4 Yanagibashi 1-chome • Taito-ku • Tokyo 111, Japan • Tel: (011-81)-3-3864-8521 • Fax: (011-81)-3-3864-9270  
NipponSales@ESLNippon.com

China: Shanghai Agmet Electro-Science Laboratory Ltd. • Second Floor Bldg. 12A1 • #223 North Fe Te Road • Waigaoqiao Free Trade Zone • Shanghai, China  
Tel: (011-86)-21-5866-0497 • Fax: (011-86)-21-5866-0497 • ShanghaiSales@ShanghaiESL.com

Europe: Agmet, Ltd. • 8 Commercial Road • Reading, Berkshire, England RG2 0QZ • Tel: (011-44)-118-918-2400 • Fax: (011-44)-118-986-7331 • Sales@ESLEurope.co.uk  
See Caution and Disclaimer on other side.

FIG. B.1 – Fiche technique encre céramique Platine.

## Annexe C

Colle céramique alumine-silice à  
faible conduction thermique



## FICHE TECHNIQUE AREMCO Ceramabond 668

### Caractéristiques principales du produit :

Constituant principal : Alumine-Silice  
 Température maximale d'utilisation : 1371  
 Nombre de composants : 1  
 Viscosité : Pâteux  
 CTE :  $7.2 \times 10^{-6}$  mm/mm/°C  
 Résistivité transversale :  $10^8$  ohm.cm à Température ambiante  
    $10^4$  ohm.cm à 550°C  
 Constante diélectrique : 245 V par mil à Température ambiante. Soit 9,8 V/μ.  
   95 V par mil à 550°C. Soit 3,8 V/μ.  
 Force de couple : 10.6 ft.lbs (réalisée après cuisson de 5 heures à 100°C)  
 Résistance à l'humidité : excellente  
 Résistance aux bases : excellente  
 Résistances aux acides : bonne  
 Masse volumique : 2.09 g/ml  
 Viscosité : pâteux  
 Couleur : blanche  
  
 Durée de vie : 6 mois  
 Température de stockage : 4 – 32 °C

### Mise en oeuvre :

Bien mélanger le produit avant toute utilisation  
 Abraser et nettoyer toutes les surfaces à encoller pour un meilleur résultat  
 Appliquer une ligne de colle d'épaisseur comprise entre 50 et 200 microns ou remplir les cavités jusqu'à 7mm de profondeur.  
 Ajuster la viscosité si nécessaire avec le diluant 668-T par ajout de maximum 10% en poids.  
 Laisser sécher à température ambiante pendant 1 heures et cuire à 95°C pendant 1 à 5 heures suivant l'épaisseur.  
 NB : Les indications de cuisson sont des indications minimales. Il est fortement conseillé de monter les pièces, en fin de cuisson, à la température maximale que subira l'application en utilisation  
  
 Le nettoyage du produit non soumis à la température s'effectue avec de l'eau.  
 Ce produit existe en version affinée en grain, de 1 à 5μ , CERAMABOND 668-HUSKY.

#### Nota :

Cette fiche technique a été établie suivant les données de AREMCO. Les données techniques contenues dans ce document sont à considérer comme informatives. De nombreux facteurs comprenant entre autre le produit lui-même, les pièces, les conditions particulières d'utilisation, le temps, l'environnement dans lequel il est supposé fonctionner, la préparation de surface des pièces et la méthode d'application du produit peuvent affecter l'utilisation et les performances du produit dans une application particulière. L'utilisateur accepte la responsabilité de déterminer lui-même si le produit convient à son application ainsi que la méthode de mise en œuvre. POLYTEC-PI et AREMCO ne peuvent être tenus pour responsable des pertes directes et indirectes, dommages, accidents corporels et/ou matériels liés à l'utilisation de ce produit y compris les pertes d'exploitations. Il est de la responsabilité de l'utilisateur de consulter la fiche de données de sécurité avant toute utilisation de ce produit.

Pour tout complément d'informations, contacter :

**POLYTEC-PI - Département Colles et Adhésifs - 32 rue Delizy - 93694 PANTIN CEDEX**  
**Tél : 01-48-10-39-39 - Fax : 01-48-10-08-03 - Email : colles@polytec-pi.fr**

AREMCO Bulletin A2, Rév 3, 16/11/04

FIG. C.1 – Fiche technique colle céramique ceramabond 668.

## Annexe D

# Colle céramique alumine à haute conduction thermique



# Annexe E

## Constantes du Langasite

S. Sakharov	T = 25° C	Coefficients de température	
		Ordre1 (*10 <sup>6</sup> )	Ordre2 (*10 <sup>9</sup> )
Constantes élastiques (10 <sup>11</sup> N/m <sup>2</sup> )			
C11	1.893	-53	-4.2
C12	1.05	-92	25
C13	0.9528	-88	-131
C14	0.1493	-205	870
C33	2.624	-104	-109
C44	0.5384	-62	-111
C66	0.4216	-4.7	-40.7
Constantes piézoélectriques (C/m <sup>2</sup> )			
e11	-0.431	456	1032
e14	0.108	-628	1480
Constantes diélectriques relatives			
ε11	18.97	137	82
ε33	52	-795	1076
Constantes d'expansion thermique (1/° C)			
α11		5.07	
α33		3.6	
Densité (kg/m <sup>3</sup> )	5764		

TAB. E.1 – Constantes du LGS par S. Sakharov [29].

A. BUNGO	T = 25° C	Coefficients de température	
		Ordre1 (*10 <sup>6</sup> )	Ordre2 (*10 <sup>9</sup> )
Constantes élastiques (10 <sup>11</sup> N/m <sup>2</sup> )			
C11	1.889	-57.54	-82.65
C12	1.042	-98.15	-51.83
C13	1.015	-81.61	-68.1
C14	0.144	-307.5	95.34
C33	2.683	-104	-89.61
C44	0.533	-57.39	-130.5
C66	0.423	-7.576	-119.4
Constantes piézoélectriques (C/m <sup>2</sup> )			
e11	-0.437	469.8	-428.5
e14	0.103	-713.8	1594
Constantes diélectriques relatives			
ε11	19.05	134.5	118
ε33	51.81	-787	658.6
Constantes d'expansion thermique (I° C)			
α11		5.046	1.488
α33		3.455	2.169
Densité (kg/m <sup>3</sup> )	5764	-15.34	-13.46

TAB. E.2 – Constantes du LGS par A. Bungo [28].

D.C. Malocha	T = 25° C	Coefficients de température	
		Ordre1 (*10 <sup>6</sup> )	Ordre2 (*10 <sup>9</sup> )
Constantes élastiques (10 <sup>11</sup> N/m <sup>2</sup> )			
C11	1.884	-43.908	-8.183
C12			
C13	0.968	-61.952	-1446
C14	0.1415	-309.09	261.1
C33	2.616	-91.904	-491.3
C44	0.537	-44.046	127.12
C66	0.422	-22.432	-64.4
Constantes piézoélectriques (C/m <sup>2</sup> )			
e11	-0.402	329	199
e14	0.13	-342	2287
Constantes diélectriques relatives			
ε11	19.62	332.9	-1073
ε33	49.41	-737.1	543.9
Constantes d'expansion thermique (I° C)			
α11		5.63	5.979
α33		4.079	4.577
Densité (kg/m <sup>3</sup> )	5739	-15.34	-13.46

TAB. E.3 – Constantes du LGS par D.C. Malocha [27].

# Bibliographie

- [1] Dominique Rebière. *Capteurs à ondes acoustiques de surface. Application à la détection de gaz*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 1992.
- [2] Corinne Dejous. *Capteurs acoustiques à modes de plaque transverses horizontaux. Application à la détection en milieux liquides et gazeux*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 1994.
- [3] Céline Zimmermann. *Conception, réalisation et étude de micro-capteurs à ondes de Love pour applications en milieu gazeux. Cas de la détection de composés organophosphorés*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux1, 2002.
- [4] Vincent Raimbault. *Étude et développement d'un système microfluidique à ondes de Love dédié à la caractérisation de fluides complexes*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2008.
- [5] Florence Razan. *Études de microcapteurs à ondes acoustiques dédiés à la détection fine de produits chimiques à l'échelle laboratoire et industrielle. Application à la détection de monomères résiduels et à la mesure de cinétique en réacteurs*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux1, 2005.
- [6] [http://fr.wikipedia.org/wiki/norme\\_européenne\\_d'émission\\_euro](http://fr.wikipedia.org/wiki/norme_européenne_d'émission_euro).
- [7] C. Bergaud, M. Bouvet, C. Dejous, I. Dufour, P. Fabry, L. Fadel, J-P Goure, N. Jafrezic, D. Jamois, E. Llobet, C. Lucat, C. Martelet, F. Menil, P. Mielle, A. Pauly, C. Pellet, C. Pijolat, D. Rebière, P. Tardy, P. Temple-Boyer, A. Tetelin, and C. Zimmermann. *Microcapteurs de gaz*. Lavoisier, 2008.
- [8] A. Labidi, C. Lambert-Mauriat, C. Jacolin, M. Bendahan, M. Maaref, and K. Aguir. dc and ac characterizations of wo3 sensors under ethanol vapors. In *Sensors and Actuators*, 2006.
- [9] [http://fr.wikipedia.org/wiki/angles\\_d'euler](http://fr.wikipedia.org/wiki/angles_d'euler).
- [10] E. Dieulesaint and D. Royer. *Ondes élastiques dans les solides*. Masson, 1996.
- [11] G. Sauerbrey. Verwendung von schwingquarzen zur wagung duenner schichten und fur mikro-waegung. In *Zeitschrift fuer Physik*, 1959.

- [12] W. H. King. Piezoelectric sorption detector. In *Analytical Chemistry*, 1964.
- [13] D. S. Ballantine, R. M. White, S. J. Martin, A. J. Ricco, E. T. Zellers, G. C. Frye, and H. Wohltjen. *Acoustic wave sensors : Theory, design and physi-chemical applications*. Academic Press, 1997.
- [14] H. Wohltjen and R. Dessy. Surface acoustic wave probe for chemical analysis. In *Analytical Chemistry*, 1979.
- [15] [http://en.wikipedia.org/wiki/czochralski\\_process](http://en.wikipedia.org/wiki/czochralski_process).
- [16] R. W. Ward. The constants of alpha quartz. In *14th Piezoelectric Devices Conference and Exhibition*, 1992.
- [17] T. R. Shrout, S. J. Zhang, R. Eitel, C. Stringer, and C. A. Randall. High performance, high temperature perovskite piezoelectrics. In *IEEE International Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2004.
- [18] M. Venet, A. Vendramini, F. L. Zabotto, F. Guerrero, D. Garcia, and J. A. Eiras. Piezoelectric properties of undoped and titanium or barium-doped lead metaniobate ceramics. In *Journal of the European Ceramic Society*, 2005.
- [19] C. Moure, V. Gil, J. Tartaj, and P. Duran. Crystalline structure, dielectric and piezoelectric properties of bismuth-layer  $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$  ( $x = 1, 2$ ) compounds. In *Journal of the European Ceramic Society*, 2005.
- [20] P. Krempl, G. Schleinzer, and W. Wallnöfer. Gallium phosphate,  $\text{GaPO}_4$  : a new piezoelectric crystal material for high-temperature sensorics. In *Sensors and Actuators*, 1997.
- [21] M. Pereira da Cunha P. Davulis, J. A. Kosinski.  $\text{GaPO}_4$  stiffness and piezoelectric constants measurements using the combined thickness excitation and lateral field technique. In *International Frequency Control Symposium and Exposition*, 2006.
- [22] C. Reiter, P. W. Krempl, H. Thanner, W. Wallnöfer, and P. M. Worsch. Material properties of  $\text{GaPO}_4$  and their relevance for applications. In *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 2001.
- [23] W. Buff, M. Binhack, S. Klet, M. Hamsch, R. Hoffmann, F. Krispel, and W. Wallnöfer. SAW resonators at high temperatures. In *IEEE Ultrasonics Symposium*, 2003.
- [24] H. Thanner, P. W. Krempl, F. Krispel, C. Reiter, and R. Selic. High temperature microbalance based on  $\text{GaPO}_4$ . In *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 2001.
- [25] M. P. da Cunha and S. de A. Fagundes. Investigation on recent quartz-like materials for SAW applications. In *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 1999.

- [26] M. P. da Cunha and D. C. Malocha. Experimental and predicted SAW temperature behavior of langatate. In *IEEE Ultrasonics Symposium*, 2000.
- [27] D. C. Malocha, M. P. da Cunha, E. Adler, R. C. Smythe, and S. Frederick. Recent measurements of material constants versus temperature for langatate, langanite and langasite. In *Frequency Control Symposium and Exhibition*, 2000.
- [28] A. Bungo, C. Jian, K. Yamaguchi, Y. Sawada, R. Kimura, and S. Uda. Experimental and theoretical analysis of SAW properties of the langasite substrate with euler angle ( $0^\circ$ ,  $140^\circ$ , psi). In *IEEE Ultrasonics Symposium*, 1999.
- [29] S. Sakharov, P. Senuschencov, A. Medvedev, and Y. Pisarevsky. New data on temperature stability and acoustical losses of langasite crystals. In *IEEE International Frequency Control Symposium*, 1995.
- [30] S. A. Sakharov, A. N. Zabelin, O. A. Buzanov, A. V. Medvedev, V. V. Alenkov, S. N. Kondratiev, and S. A. Zhgoon. Nondestructive investigation of 4-inch langasite wafer acoustic homogeneity. In *IEEE Ultrasonics Symposium*, 2002.
- [31] S. N. Kondratiev, T. Thorvaldsson, S. A. Sakharov, O. A. Buzanov, and A. V. Medvedev. Extraction of COM parameters on langasite substrates and the application to design a SAW filter. In *IEEE Ultrasonics Symposium*, 2001.
- [32] J. A. Thiele and M. P. da Cunha. High temperature LGS SAW gas sensor. In *Sensors and Actuators*, 2006.
- [33] M. N. Hamidona, V. Skarda, N. M. White, F. Krispel, P. Krempl, M. Binhack, and W. Buff. Fabrication of high temperature surface acoustic wave devices for sensor applications. In *Sensors and Actuators*, 2005.
- [34] J. Hornsteiner, E. Born, G. Fischerauer, and E. Riha. Surface acoustic wave sensors for high temperature applications. In *IEEE International Frequency Control Symposium*, 1998.
- [35] D. P. Morgan. *Surface-Wave Devices for Signal Processing*. ELSEVIER, 1985.
- [36] N. P. Yoboue, Ph. Menini, H. Chalabi, V. Conedera, L. Salvagnac, and E. Scheid. Development of a micro-hotplate for different metal oxide gas sensors with high operating temperature. In *Micromechanics Europe*, 2007.
- [37] P. Yoboue, Ph. Ménini, C. Tropis, P. Fau, and A. Maisonnat. Performances of a new generation of metal oxide gas sensor based on nanostructured  $SnO_2$  and on high operating temperature microhotplate. In *Micromechanics Europe*, 2009.
- [38] J. Kritwattanakhorn, M. L. Bauersfeld, A. Kovacs, B. Muller, U. Mescheder, S. Rademacher, and J. Wollenstein. Optimization of platinum adhesion in electrochemical etching process for multisensor systems. In *Sensors and Actuators*, 2007.

- [39] D. Briand, A. Krauss, B. Van Der Schoot, U. Weimar, N. Barsan, W. Gopeland, and N. F. de Rooij. Design and fabrication of high-temperature micro-hotplates for drop-coated gas sensors. In *Sensors and Actuators*, 2000.
- [40] M. El Hakiki, O. Elmazria, F. Bénédic, P. Nicolay, R. Azouani, and D. Monéger. High frequency and high temperature SAW devices based on nanocrystalline diamond film on langasite substrate. In *IEEE Ultrasonics Symposium*, 2006.
- [41] T. Aubert, F. Sarry, O. Elmazria, L. Bouvot, B. Assouar, P. Nicolay, and M. Hehn. Extraction of COM parameters on Pt/LGS for high temperature SAW sensor. In *IEEE International Ultrasonics Symposium*, 2008.
- [42] J. Courbat, D. Briand, and N. F. de Rooij. Reliability improvement of suspended platinum-based micro-heating elements. In *Sensors and Actuators*, 2007.
- [43] Patrick Ginet. *Conception et élaboration de microstructures en technologie hybride couche épaisse pour des applications MEMS*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 2007.
- [44] Estéban Saatdjian. *Phénomènes de transport et leurs résolutions numériques*. Jouve, 1998.
- [45] <http://fr.wikipedia.org/wiki/sol-gel>.
- [46] <http://en.wikipedia.org/wiki/ellipsometry>.
- [47] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniowska. Reporting physisorption data for gas/solid systems. Technical report, International Union of Pure and Applied Chemistry, 1985.
- [48] E. L. Crepaldi, G. J. de A. A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnoli, F. Ribot, and C. Sanchez. Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films : from mesostructured hybrids to mesoporous nanoanatase  $\text{TiO}_2$ . In *Journal of American Chemical Society*, 2003.
- [49] Nicolas Moll. *Étude et réalisation d'un système immunocapteurs à ondes de Love : application à la détection de toxines, de virus ou de bactéries*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2007.
- [50] Pierre Mazein. *Étude de dispositifs à ondes de Love par modélisation numérique de la propagation d'ondes acoustiques. Application à l'optimisation de structures et à la caractérisation de matériaux en vue de la réalisation de capteurs chimiques*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2005.
- [51] Frédéric Lochon. *Développement de microcapteurs chimiques à base de micropoutres dédiés au contrôle de la qualité de l'air : détection temps réel de Composés Organiques Volatils (COV)*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux1, 2007.

- 
- [52] E. L. Adler. Symbolic computation aids for SAW and BAW analysis. In *Ultrasonics Symposium*, 1991.
- [53] N. Naumenko and L. Solie. Optimal cuts of langasite,  $La_3Ga_5SiO_{14}$  for SAW devices. In *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2001.
- [54] J. D. Bass, D. Grosso, C. Boissière, and C. Sanchez. Characterization of the pyrolysis, crystallization, and sintering of mesostructured titania thin films by in-situ thermal ellipsometry. In *Journal of American Society*, 2008.
- [55] N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, and P. Clechet. Capteurs chimiques et biochimiques. Technical report, Techniques de l'ingénieur, 1994.
- [56] W. Belkacem, A. Labidi, J. Guérin, N. Mliki, and K. Aguir. Cobalt nanograins effect on the ozone detection by  $wo_3$  sensors. In *Sensors and Actuators*, 2008.
- [57] [http://www.ngkntk.fr/formations\\_techniques.799.0.html](http://www.ngkntk.fr/formations_techniques.799.0.html).
- [58] <http://en.wikipedia.org/wiki/mosfet>.
- [59] [mrsec.wisc.edu/edetc/nanoquest/afm/images/afm.jpg](http://mrsec.wisc.edu/edetc/nanoquest/afm/images/afm.jpg).
- [60] Naser Belmiloud. *Microrhéomètre sur silicium pour chimie haut débit*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 2008.



# Liste des communications relatives à ces travaux

## Articles de revues avec comité de lecture

- [TBT<sup>+</sup>09] G. Tortissier, L. Blanc, A. Tetelin, C. Zimmermann, J. L. Lachaud, C. Boissière, C. Dejous, and D. Rebière. Mesoporous coated films on love wave acoustic devices for gas detection. *Sensor Letters*, (1), 2009.
- [TBT<sup>+</sup>10] G. Tortissier, L. Blanc, A. Tetelin, J. L. Lachaud, M. Benoit, V. Conédéra, C. Dejous, and D. Rebière. Langasite based surface acoustic wave sensors for high temperature chemical detection in harsh environment. *Sensors and Actuators A*, 2010. En cours de soumission.

## Communication dans des congrès avec actes publiés

- [BTT<sup>+</sup>09] L. Blanc, G. Tortissier, A. Tetelin, Lachaud. J-L., C. Boissière, C. Sanchez, C. Dejous, and D. Rebière. Young modulus characterisation of mesoporous titania films using love wave sensors. In *IEEE International Ultrasonics Symposium*, Roma, Italy, 2009.
- [BTT<sup>+</sup>10] L. Blanc, A. Tetelin, G. Tortissier, C. Boissière, C. Sanchez, C. Dejous, and D. Rebière. Caractérisation d'oxyde de titane mésoporeux par ondes de love. In *Colloque Interdisciplinaire en Instrumentation*, Le Mans, France, 2010.
- [TBT<sup>+</sup>09a] G. Tortissier, L. Blanc, A. Tetelin, J. L. Lachaud, M. Benoit, V. Conédéra, C. Dejous, and D. Rebière. Langasite based surface acoustic wave sensors for high temperature chemical detection in harsh environment. In *Euroensors*, Lausanne, Suisse, 2009.
- [TBT<sup>+</sup>09b] G. Tortissier, L. Blanc, A. Tetelin, J. L. Lachaud, C. Boissière, C. Sanchez, C. Dejous, and D. Rebière. Mesoporous thin films as versatile sensitive ma-

trices on love wave sensors for fast sub-ppm vapor detection. In *Transducers*, Denver, USA, 2009.

## Communication dans des congrès sans actes

- [TBT<sup>+</sup>08a] G. Tortissier, L. Blanc, A. Tetelin, J. L. Lachaud, C. Boissière, C. Sanchez, C. Dejous, and D. Rebière. Mesoporous thin films as multipurpose sensitive layer for love wave devices : applications to volatile organic compounds detection. In *Electrochemical Society*, San Francisco, USA, 2008.
- [TBT<sup>+</sup>08b] G. Tortissier, L. Blanc, A. Tetelin, C. Zimmermann, J. L. Lachaud, C. Boissière, C. Dejous, and D. Rebière. Dépôts par capillarité de films mésoporeux sur dispositifs à ondes acoustiques : application à la détection de composés organiques volatils. In *Matériaux Appliqués aux Dispositifs Capteurs*, Rabat, Maroc, 2008.
- [TBT<sup>+</sup>09a] G. Tortissier, L. Blanc, A. Tetelin, J. L. Lachaud, C. Boissière, C. Dejous, and D. Rebière. Étude de la faisabilité d'un capteur de particules pour une application en gaz d'échappement. In *Colloque 2AT-ADEME*, Paris, France, 2009.
- [TBT<sup>+</sup>09b] G. Tortissier, L. Blanc, A. Tetelin, J. L. Lachaud, C. Boissière, C. Sanchez, C. Dejous, and D. Rebière. Versatile mesoporous sensitive films for love wave devices : gas and humidity detections. In *European Materials Research Society*, Strasbourg, France, 2009.







---

## Étude et développement d'une plateforme de détection chimique à ondes acoustiques de surface pour environnement sévère haute température

---

Ces travaux ont donc visé le développement d'une plateforme complète de détection de gaz pour environnement sévère haute température. Cette plateforme intègre un dispositif à ondes acoustiques de surface sur substrat Langasite, une résistance chauffante, une couche sensible inorganique nanostructurée et est placée dans une enceinte hermétique. Des températures de l'ordre de 450 °C ont été atteintes et des tests de cyclages ont démontré un fonctionnement reproductible en accord avec les modèles théoriques. Des tests de détection de composés organiques volatils (éthanol et toluène) ont mis en avant le fort potentiel du couplage entre dispositifs acoustiques et couches sensibles mésoporeuses présentant des seuils de détection de l'ordre de quelques ppm.

**Mots-clés :** Ondes acoustiques de surface (SAW), Microsystèmes, Capteur chimique, Couche mésoporeuse, Langasite, Haute température.

---

## Development of a surface acoustic wave device for chemical detection in high temperature environment

---

Measuring pollutant concentrations in gas and vapors emissions of automotive systems are essential to environmental issues. This work presents a stand-alone portable device dedicated to high temperature gas detection. The system includes a Langasite-based (LGS) acoustic sensor, a ceramic heater and a platform with RF connections for remote in-situ measurements. The packaging consists in a hermetic stainless steel cell which enables safe gas detection. In situ temperature measurements have been achieved and the thermal behavior was successfully investigated in the temperature range 25 – 400 °C. The designed cell highlights good agreement with theoretical models and reproducibility of the measurements. The system has been exposed to volatile organic compounds (VOC) exposures and promising ppm level detections have been recorded.

**Keywords :** Surface acoustic wave (SAW), MEMS, Chemical gas sensor, Mesoporous layer, Langasite, High temperature.

---

**Discipline :** électronique