



HAL
open science

Microcapteurs chimiques à base de micropoutres en silicium modifiées à l'aide de matériaux inorganiques microporeux

Sébastien Tétin

► **To cite this version:**

Sébastien Tétin. Microcapteurs chimiques à base de micropoutres en silicium modifiées à l'aide de matériaux inorganiques microporeux. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. université bordeaux 1, 2009. Français. NNT: . tel-00684171

HAL Id: tel-00684171

<https://theses.hal.science/tel-00684171>

Submitted on 30 Mar 2012

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 **Sébastien TÉTIN**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : ÉLECTRONIQUE

Microcapteurs chimiques à base de micropoutres en silicium modifiées à l'aide de matériaux inorganiques microporeux.

Soutenu le : 14 décembre 2009

Après avis des rapporteurs :

M ^{me}	Gaelle LISSORGUES	Professeur, ESIEE	Rapporteur
M.	Liviu NICU	Chargé de Recherche, CNRS	Rapporteur

Devant la commission d'examen composée de :

M ^{me}	Marie-Claire CERTIAT	Fondation EADS	Examineur
M ^{me}	Isabelle DUFOUR	Professeur, Université Bordeaux 1	Directeur de thèse
M ^{me}	Elisabeth DUFOUR-GERGAM	Professeur, Univ. Paris Sud Orsay	Examineur
M ^{me}	Gaelle LISSORGUES	Professeur, ESIEE	Rapporteur
M.	Liviu NICU	Chargé de Recherche, CNRS	Rapporteur
M.	Claude PELLET	Professeur, Université Bordeaux 1	Codirecteur de thèse

Remerciements

Mes sincères remerciements viennent en premier lieu à Madame Isabelle Dufour, Professeur à l'Université Bordeaux 1, qui m'a permis de réaliser et mener à bien cette thèse. Ses conseils, sa patience, sa gentillesse, sa disponibilité et son soutien ont été considérablement précieux et surtout décisifs pour le dénouement de cette thèse.

Je remercie également Monsieur Claude Pellet, Professeur à l'Université Bordeaux 1, pour avoir suivi mes travaux durant cette thèse et pour ses conseils.

Aussi, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Madame Marie-Claire Certiat, Déléguée Générale de la fondation EADS, pour m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse ainsi qu'à la fondation EADS pour son soutien financier qui a rendu ce travail possible. Je garde aussi un magnifique souvenir des journées "Envol Recherche".

J'exprime toute ma gratitude à Madame Elisabeth Dufour-Gergam, Professeur à l'IEF de Paris Sud Orsay, pour m'avoir fait le privilège de présider le jury lors de ma soutenance de thèse.

Que Madame Gaëlle Lissorgues, Professeur à L'ESIEE, et Monsieur Liviu Nicu, Chargé de recherche au LAAS de Toulouse, trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements pour leur travail de rapporteur qui a permis l'amélioration de mon mémoire de thèse.

Puis un grand merci à Mr Plano pour les images de microscopie à balayage électronique effectuées sur les différents échantillons.

J'adresse également mes remerciements à l'INA de Saragosse pour leur compétence en matière de dépôt de zéolithes sur les microcapteurs et l'ESIEE pour la fabrication des structures à base de micropoutres en silicium.

Je remercie les différents membres de l'IMS et notamment Simone pour sa disponibilité et mes collègues et voisins de bureau notamment Nicolas, Olivier, Laurianne, Gregory, Christophe et Riadh ainsi que l'ensemble de l'équipe MMM.

Puis je remercie Virginie et Eythan pour leur soutien et le bonheur qu'ils m'ont procuré lors de ces années.

Table des matières

Introduction	9
Nomenclature	11
1 Etat de l'art	15
1.1 Présentation des structures des micropoutres	15
1.1.1 Géométrie	15
1.1.2 Mode de fonctionnement	16
1.2 Types d'actionnement	20
1.2.1 Electromagnétique	20
1.2.2 Electrostatique	21
1.2.3 Piézoélectrique	22
1.2.4 Electrothermique	23
1.2.5 Bruit thermique	23
1.2.6 Comparaison	24
1.3 Types de mesures	25
1.3.1 Vibromètre	25
1.3.2 Mesure par déviation d'un faisceau lumineux	25
1.3.3 Guide d'onde optique intégré	26
1.3.4 Mesure capacitive	26
1.3.5 Mesure par jauge piézorésistive ou métallique	27
1.3.6 Mesure par contact	27
1.3.7 Comparaison	28
1.4 Principes de mesure de la fréquence de résonance	28
1.4.1 Oscillateur	29
1.4.2 PLL	29
1.4.3 Relevé de spectre	30
1.5 Matériaux	30
1.5.1 Semiconducteur : silicium, AsGa...	30

1.5.2	Polymère : SU8, PDMS ...	31
1.5.3	Céramiques	31
1.5.4	Autres matériaux	32
1.6	Dépendances majeures des fréquences de résonance	32
1.6.1	Masse ajoutée	32
1.6.2	Pression	32
1.6.3	Température	33
1.6.4	Densité et viscosité du fluide environnant	34
1.7	Performances en détection chimique	35
1.7.1	Micropoutres sans couche sensible	36
1.7.2	Micropoutres parcourues par un microcanal	36
1.7.3	Micropoutres poreuses	38
1.7.4	Couches sensibles inorganiques	38
1.7.5	Couches sensibles organiques	39
1.7.6	Détection en milieu liquide	40
1.8	Autres utilisations	41
1.8.1	Imagerie de surface	41
1.8.2	Création de contacteur	41
1.9	Conclusion	42
2	Mise en oeuvre expérimentale	43
2.1	Description des capteurs	43
2.2	Fabrication des micropoutres	43
2.3	Géométrie des micropoutres	44
2.4	Mise en oeuvre	45
2.5	Acquisition des données	46
2.6	Traitements des données	49
2.6.1	Régressions effectuées sur les données	49
2.6.2	Travaux sur le suivi de phase à fréquence d'excitation fixe	52
2.6.3	Comparaison	54
2.7	Conclusion	55
3	Détections de vapeurs à l'aide de zéolithes	57
3.1	Zéolithes	57
3.1.1	Matériaux poreux	57
3.1.2	Structures et propriétés des zéolithes	57
3.1.3	Domaines d'utilisation	58
3.1.4	Zéolithes utilisées	60

3.2	Espèces cibles	62
3.2.1	Définitions thermodynamiques	62
3.2.2	Composés Organiques Volatils COV	64
3.3	Génération des vapeurs	65
3.3.1	Banc de génération de vapeur	65
3.3.2	Conversion de $g.m^{-3}$ en <i>ppm</i>	66
3.3.3	Ajustement des concentrations	67
3.4	Détections de vapeurs	68
3.4.1	Détection de vapeur d'eau	69
3.4.2	Détection de vapeurs de toluène	71
3.4.3	Détection de vapeurs d'éthanol	74
3.5	Expériences témoins	77
3.6	Exploitations des données	79
3.6.1	Sensibilités et limites de détection	81
3.6.2	Comparaison avec des micropoutres couvertes de polymère	82
3.7	Analyse des couches à partir de leurs isothermes de sorption	83
3.7.1	Formes et modèles des isothermes de sorption	83
3.7.2	Données initiales	85
3.7.3	Calcul des masses absorbées lors des expériences	86
3.7.4	Régressions effectuées sur le modèle de Langmuir	86
3.7.5	Régressions sur le modèle de Dubinin-Ruduskevich	89
3.8	Conclusion et perspectives	92
4	Utilisation de micropoutres sans couche sensible	93
4.1	Modèles utilisés	93
4.1.1	Modèle de Sader-Maali	93
4.1.2	Calcul de la masse volumique et de la viscosité de fluide binaire	94
4.1.3	Cas des mélanges He/N_2 and CO_2/N_2	95
4.2	Géométries et sensibilités en fonction de la fréquence de résonance	96
4.2.1	Comparaison modèle de Sader et modèle linéarisé analytique	98
4.2.2	Azote / Hélium	100
4.2.3	Azote / Dioxyde de carbone	103
4.2.4	Extraction des données	105
4.2.5	Comparaison théorie et expérience	105
4.2.6	Limite de détection de variation de masse volumique	106
4.2.7	Limite de détection de concentration	107
4.2.8	Géométrie pour une sensibilité envers la viscosité	109

4.3	Géométries et sensibilités en fonction du facteur de qualité	111
4.3.1	Comparaison modèle de Sader et modèle linéarisé analytique	111
4.3.2	Azote / Hélium	114
4.3.3	Azote / Dioxyde de carbone	115
4.3.4	Extractions de données	117
4.3.5	Limite de détection de variation de masse volumique	119
4.4	Conclusion	120
Conclusion		123
Perspectives		125
Bibliographie		127
Publications		131
Annexes		133
A Linéarisation modèle Sader-Maali		135
A.1	Expression de la variation relative de fréquence	135
A.2	Expression de la variation relative de facteur de qualité	137
B Traitement des données		139
B.1	Variations de fréquence à partir de la phase mesurée à fréquence fixe	139
B.1.1	Extraction des pentes et appel programme	139
B.1.2	Conversion et traçage	140
B.1.3	Sélection	141
B.2	Fit Extraction de F et Q a partir du spectre en amplitude	142
B.2.1	Amplitude	142
B.2.2	Fit sur l'amplitude et traçage	142
B.2.3	Phase	143
B.2.4	Fit sur la phase et traçage	143
C Programme CVI, Relevé de spectre		145
C.1	Corps du programme LabWindows .c	145
C.2	Corps du programme LabWindows .h	149

Introduction

Les micropoutres sont des capteurs de la famille des MEMS (acronyme anglais de MicroSystèmes ElectroMécaniques). Les MEMS sont apparus avec l'arrivée des technologies de la micro-électronique. Ces systèmes sont en développement depuis maintenant près de 30 ans. Comme l'indique leur nom, ce sont des composants électroniques de taille micrométrique comprenant des parties mécaniques mobiles. Les possibilités de ces systèmes, les progrès effectués dans leur conception et la maturité qu'a acquise ces systèmes ont permis leur introduction dans le domaine commercial à très grande échelle. Les MEMS sont aujourd'hui utilisés dans des appareils de laboratoire (imagerie AFM pour la microscopie par force atomique), dans le secteur de l'automobile (accéléromètre), l'aviation (gyromètre), le divertissement (manette de console de jeu) etc. Il est à noter que la course à la miniaturisation des transistors touche aussi les MEMS et la nouvelle génération de capteurs électromécaniques est dite NEMS avec un N pour nano.

Aujourd'hui, il existe un très grand intérêt à mesurer, à contrôler les émissions de CO_2 et diverses pollutions de l'air et de l'eau aussi bien en extérieur qu'en intérieur. Peuvent être cités les composés organiques volatils, les *BTEX*, les NO_x , les CO_x , les microparticules, les métaux lourds... Il existe aussi un grand besoin de garantir la sécurité des bâtiments et des personnes : la détection de fuite de gaz et la détection d'explosifs (tels que le *RDX*, le *TNT*, le *TATP* mais aussi les gaz ou vapeurs dans leur limites d'explosivité). Dans tous ces domaines l'utilisation des MEMS devrait prendre une place importante ou, tout au moins, apporter un complément aux dispositifs actuels.

Les trois grands axes de la recherche sur les capteurs sont : l'abaissement des limites de détection, le gain en sensibilité et la hausse de la sélectivité. Ceci peut se faire en travaillant sur l'optimisation des structures, de l'électronique associée et des principes de détection. L'optimisation des structures repose souvent sur la miniaturisation des systèmes menant à de plus grandes sensibilités. Quant à l'électronique associée, elle se doit d'être le moins bruitée possible et ne pas être assujettie à de fortes dérives, tout ceci afin de repousser les limites de détection. Puis l'optimisation des principes de détection repose sur la recherche de l'accentuation de la réponse du capteur face à un phénomène.

Dans le cas des micropoutres utilisées lors de cette thèse, nous avons testé deux principes de détections. L'un est basé sur l'utilisation de micropoutres couvertes de couches sensibles.

Dans ce cas, les matériaux présentant les meilleures sélectivités et/ou sensibilités vis à vis de tel ou tel composé sont recherchés. L'autre est basé sur l'utilisation de micropoutres sans couches sensibles afin de sonder les propriétés physiques de l'environnement (masse volumique et viscosité notamment).

Les travaux de cette thèse ont donc consisté à l'étude de la sorption de composé au sein de couches sensibles microporeuses à base de zéolithes. Ceci afin de déterminer si un gain en sensibilité ou sélectivité était possible par rapport à des couches à base de polymères utilisées lors des thèses précédentes au laboratoire IMS. Dans une autre partie, les travaux ont consisté : d'une part à caractériser la réponse de micropoutres sans couche sensible soumises à différents environnements ; d'autre part à trouver un modèle simplifié permettant de prédire et d'optimiser le principe de détection sans couche.

Le premier chapitre est un état de l'art du domaine des micropoutres. Les différents principes de mesures, de mise en oeuvre et les différents types d'utilisations sont présentés.

Le deuxième chapitre explique la mise en oeuvre des capteurs utilisés dans le cadre des travaux de thèse effectués au laboratoire IMS. Il décrit la technique de récupération et de traitement des données.

Le troisième chapitre traite de l'utilisation de couches sensibles à base de zéolithes pour la détection de composés volatils tels que l'éthanol et le toluène et propose quelques comparaisons avec des détections utilisant des couches à base de polymère.

Le quatrième chapitre présente les mesures effectuées à l'aide de micropoutres sans couches sensibles. Les mesures reposent sur le comportement des micropoutres vis à vis d'un changement de propriétés physiques du fluide environnant.

Nomenclature

a_1, a_2	:	constantes de Maali
A_0	:	gain statique
A_{en}	:	gain à la fréquence d'excitation n
α	:	coefficient thermique d'expansion
α_E	:	variation relative du module de Young en fonction de la température
b	:	largeur de la poutre
b_1, b_2	:	constantes de Maali
\vec{B}	:	champ magnétique
β	:	affinité du composé envers la couche
C_g	:	concentration de composé
d	:	densité
d_{31}	:	coefficient piézoélectrique
δ	:	épaisseur de fluide mise en mouvement par la poutre
Δf_{3dB}	:	bande passante du spectre de résonance de la poutre à $-3dB$
E	:	module de Young du matériau
E_c	:	énergie caractéristique de sorption du composé dans la couche
ϵ	:	constante diélectrique
ϵ_L	:	élongation
ϵ_p	:	énergie du potentiel d'action
η	:	viscosité
f_0	:	fréquence propre dans le vide
f_1	:	fréquence de résonance du premier mode
f_b	:	bruit en fréquence
f_{en}	:	fréquence d'excitation n
f_n	:	fréquence de résonance de la poutre au mode n
f_r	:	fréquence de résonance
\vec{F}	:	force de Laplace
F_{elec}	:	force électrostatique appliquée à la poutre

g_1	:	dissipation énergétique de la force hydrodynamique
g_2	:	composante inertielle de la force hydrodynamique
Γ_i	:	partie imaginaire de la fonction hydrodynamique
Γ_r	:	partie réelle de la fonction hydrodynamique
h	:	épaisseur de la poutre
h_c	:	épaisseur de la couche de matériau déposé sur la poutre
I	:	moment d'inertie
\vec{I}_c	:	intensité appliquée à la piste parcourant la poutre
K	:	facteur de jauge
k_b	:	constante de Boltzmann
K_A	:	constante de Langmuir
K_m	:	coefficient relatif à la variation de la géométrie de la jauge
K_p	:	coefficient relatif à la variation de résistivité de la jauge
L	:	longueur de la poutre
LOD	:	limite de détection
λ_n	:	paramètre relatif au mode de fréquence de résonance
m_g	:	masse de composé
m_{max}	:	masse maximale de composé sorbable
m_{poutre}	:	masse de la poutre
m_{zeo}	:	masse de la couche de zéolithe
M	:	masse molaire
μ	:	masse linéique de la poutre
n_g	:	nombre de mole
ν	:	coefficient de Poisson du matériau
$\Omega^{(2,2)*}$:	intégrale double de collision normalisée du potentiel de Lennard-Jones
P	:	pression
P_{amb}	:	pression ambiante
P_{prt}	:	pression de vapeur partielle
P_{sat}	:	pression de vapeur saturante
$Pente(t)$:	pente de phase
Φ_{en}	:	Phase à la fréquence d'excitation n
Q	:	facteur de qualité
Q_{vis}	:	facteur de qualité dû aux pertes visqueuses
Q_{nonvis}	:	facteur de qualité dû aux pertes non visqueuses
Q_{tot}	:	facteur de qualité total
r	:	rayon de courbure de la micropoutre
R_j	:	résistance de jauge

R	:	constante des gaz parfaits
ρ	:	masse volumique du matériau
ρ_{cp}	:	masse volumique du composé
ρ_e	:	résistivité électrique
ρ_f	:	masse volumique du fluide
S	:	surface
S_{cg}	:	sensibilité vis à vis des concentrations
S_{moy}	:	sensibilité moyenne
$S_{\rho f}$:	sensibilité vis à vis de la masse volumique
σ	:	contrainte
σ_i	:	expression du potentiel d'interaction
t	:	temps
T	:	température
T^*	:	température normalisée
V	:	tension appliquée
V_0	:	volume maximal de composé sorbable par la couche de zéolithe
V_{abs}	:	volume de composé absorbé par la couche de zéolithe
V_{zeo}	:	volume de la couche de zéolithe
w_{max}	:	déflexion au bout de la poutre
x_i	:	pourcentage de composé en présence

Chapitre 1

Etat de l'art

Les micropoutres font partie de la famille des systèmes électromécaniques. L'intérêt de ces systèmes est leur capacité à être utilisés en tant que transducteur, permettant la récupération d'informations relatives à des grandeurs physiques non électriques (telles que les déformations, la vitesse, l'accélération, la température, la pression...)

L'étude et l'utilisation des poutres (en anglais cantilever), date de la fin du 19^{ème} siècle. La structure 'poutre' est présente dans la littérature depuis 1880 et a connu un essor à partir des années 1950. Le terme micropoutre (microcantilever) est apparu dans les années 1980 grâce à l'arrivée des technologies et procédés de la microélectronique liée à la miniaturisation des transistors et les techniques de structuration de substrat (gravures sèches et humides). Le terme nanopoutre est arrivé dans la littérature dans les années 2000. Ce chapitre recense les principes d'utilisation, de mise en mouvement, et de mesure de mouvement des micropoutres. Il traite aussi des différents matériaux utilisés, des paramètres influant le comportement des micropoutres ainsi que leurs domaines d'utilisation.

1.1 Présentation des structures des micropoutres

1.1.1 Géométrie

Les micropoutres sont des structures libres et encastrées car elles ne sont reliées à un support que par l'intermédiaire d'un encastrement situé à l'une de leurs extrémités. L'extrémité encastrée peut être désignée comme étant "la base", et l'extrémité libre, "le bout" de la poutre. Dans la littérature une grande variété de géométrie est présente. La figure 1.1 montre quelques variantes de géométrie de poutre rencontrées. La géométrie varie selon l'application visée et l'imagination du technologue. L'inconvénient des géométries complexes réside dans la difficulté de formuler un modèle précis.

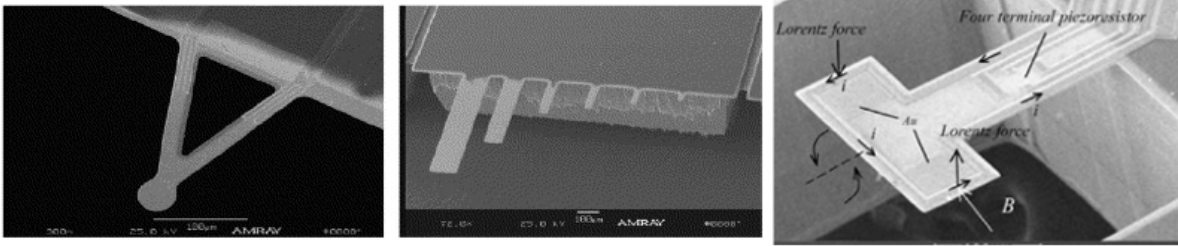


FIG. 1.1 – Forme en V[1], forme parallélépipédique[1], forme en T [2]

1.1.2 Mode de fonctionnement

Lorsqu'on souhaite utiliser les micropoutres pour faire des capteurs, il y a essentiellement deux types de fonctionnement : l'un consiste à mesurer en statique la modification de la déflexion due à des modifications de contraintes surfaciques et l'autre consiste à mesurer les modifications de propriétés liées aux résonances mécaniques.

1.1.2.1 Statique

La déflexion [3] des poutres est due à une contrainte mécanique asymétrique générée sur la structure (par exemple la contrainte thermique due à un effet bilame). Les contraintes peuvent aussi être le résultat d'interactions dues à l'adsorption ou l'absorption de molécules.

L'équation.1.1 de Stoney donne une bonne prédiction de la déflexion que subit la poutre en présence d'une contrainte.

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} &= 6(1-\nu)\frac{\Delta s}{Eh^2} \\ w_{max} &= 3L^2(1-\nu)\frac{\Delta s}{Eh^2} \end{aligned} \quad (1.1)$$

Où ν est le coefficient de poisson du matériau, E le module de Young du matériau, h l'épaisseur, L la longueur de la poutre, r le rayon de courbure de la poutre et w_{max} la déflexion maximum obtenue en bout de poutre. Δs est la force tangentielle en surface subit par la poutre par unité de largeur en N/m .

Dans le cas d'une couche sensible par exemple, la force d'élongation par unité de largeur Δs est alors relative aux contraintes σ générées dans la couche d'épaisseur h_c déposée à la surface de la micropoutre ($\Delta s = h_c\sigma$).

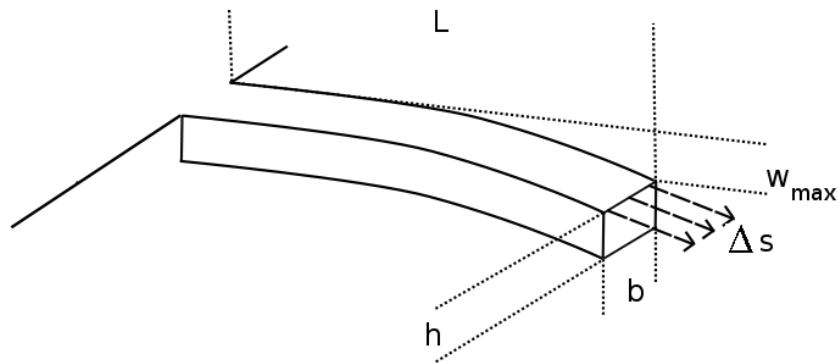


FIG. 1.2 – Scéma illustrant les équations de Stoney

Lavrik et al [3] listent les trois grands types de contraintes qui peuvent apparaître lors de détection chimique par une couche sensible déposée sur une micropoutre :

- la chemisorption (adsorption) de chaînes thiolées sur une poutre recouverte d'un film d'or induisant des contraintes compressives.
- les contraintes induites par l'absorption provoquant l'expansion de la couche sensible (fig.1.3).
- le phénomène de sorption sur couche sensible nanostructurée de type "éponge moléculaire".

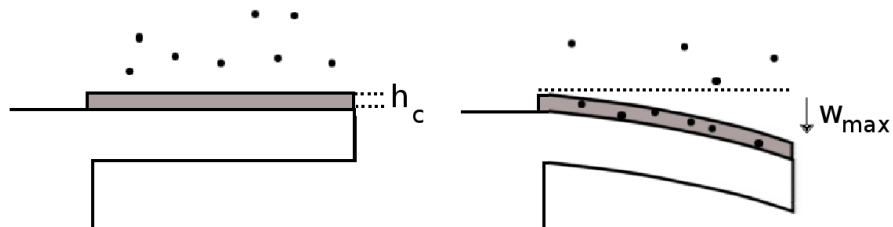


FIG. 1.3 – Mécanisme de contraintes induites par l'absorption de molécules dans la couche sensible provoquant son expansion

1.1.2.2 Dynamique

1.1.2.2.1 Type de vibration Les micropoutres peuvent vibrer de différentes façons [4]. Si on considère un plan formé par la face supérieure de la poutre, on distingue alors les vibrations hors plan, dans le plan ou en torsion. La figure.1.4 présente les principaux types de vibrations possibles pour les structures de type parallélépipédique.

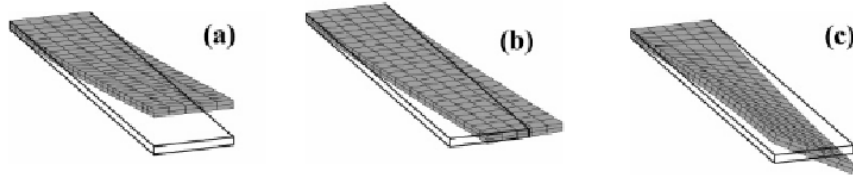


FIG. 1.4 – Vibrations a) hors plan b) dans le plan c) en torsion pour les poutres parallélépipédiques [4]

La suite de ce chapitre s'intéressera essentiellement au mode de vibration en déflexion hors plan car il est le plus répandu pour une raison de plus grande simplicité de mise en oeuvre et de mesure. Le paragraphe suivant traite des modes de vibration de ce type de mouvement.

1.1.2.2 Mode de vibration Les fréquences de résonance des différents modes de vibration en flexion hors plan pour les poutres parallélépipédiques peuvent être calculées dans le vide selon l'équation :

$$f_n = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\lambda_n}{L} \right)^2 \sqrt{\frac{EI}{\mu}} \quad (1.2)$$

Où λ_n est un coefficient relatif au mode de vibration, L et la longueur de la poutre, $I = \frac{bh^3}{12}$ le moment d'inertie de la structure avec b et h respectivement la largeur et l'épaisseur de la poutre et $\mu = \rho bh$ la masse linéique de la poutre avec ρ la masse volumique de la poutre. Voici les différentes valeurs de λ_n en fonction du mode de vibration :

TAB. 1.1 – Valeurs de λ_n pour les premiers modes de flexion hors plan

n	1	2	3	4	5	6
λ_n	1,875 104	4,694 091	7,854 757	10,995 54	14,922 57	17,278 76

La figure.1.5 présente la forme de la poutre, appelée la déformée, pour les 3 premiers modes de résonances (simulations effectuées sous Mapple).

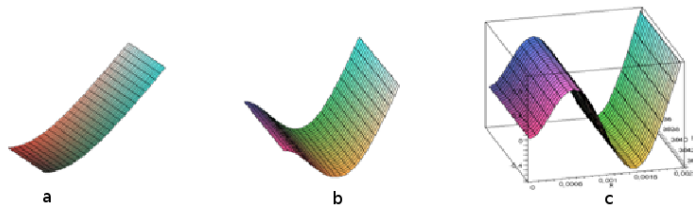


FIG. 1.5 – a) Premier mode b) Deuxième mode c) Troisième mode

1.1.2.2.3 Spectre caractéristique En excitant la poutre sur une plage de fréquence donnée et en recueillant le signal mesuré, il est possible de caractériser sa fonction de transfert qui est le rapport entre le signal recueilli et le signal d'excitation (fig.1.6).

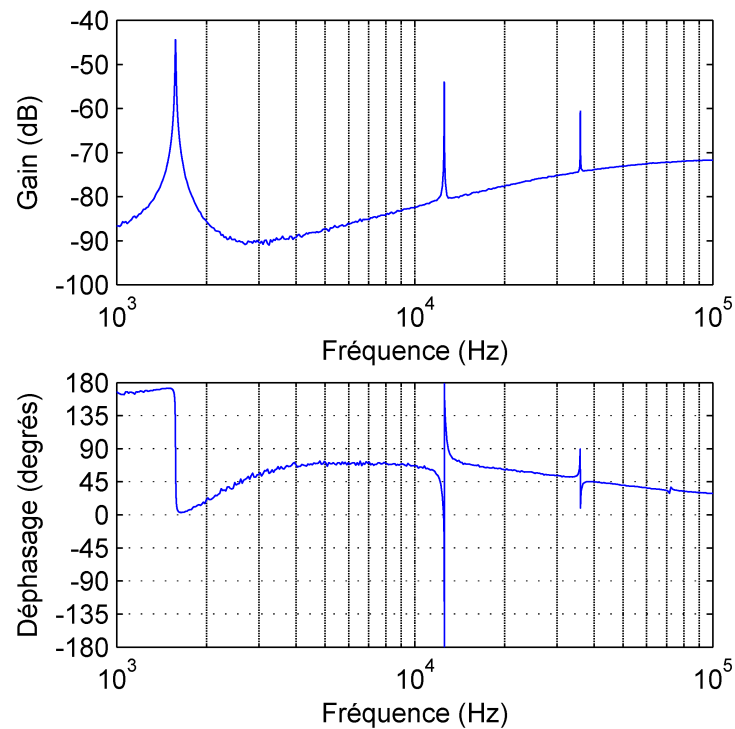


FIG. 1.6 – Relevé de spectre en Gain et Phase centré sur les trois premiers modes de résonance d'une micropoutre [5]

La fonction de transfert définit alors le comportement vibratoire de la poutre selon la fréquence du signal appliqué. La fonction de transfert permet de faire apparaître les fréquences de résonance des micropoutres, fréquences pour lesquelles l'amplitude du mouvement de la poutre atteint des maxima. L'étude des fréquences de résonance d'une poutre et de leurs variations au cours du temps permet d'appréhender les variations de grandeurs physiques de l'environnement de la poutre.

1.1.2.2.4 Facteur de qualité En dynamique, la notion de facteur de qualité est très importante. En effet le facteur de qualité est défini comme le rapport entre l'énergie totale que possède la structure et l'ensemble des pertes subies au cours d'un cycle du mouvement. Mis à part le cas où la poutre évolue dans le vide et sans perte, la fréquence de résonance et la largeur

du pic de résonance dépendent alors du facteur de qualité. En effet le facteur de qualité est caractérisé en fréquentiel par le rapport entre la fréquence de résonance f_r et la bande passante Δf_{3dB} à mi-hauteur en énergie du pic de résonance, soit à -3dB.

$$Q = \frac{f_r}{\Delta f_{3dB}} \quad (1.3)$$

L'ensemble des pertes [5] regroupe :

- les pertes visqueuses : engendrées par l'environnement dans lequel la poutre évolue ;
- les pertes internes : engendrées par les contraintes en compression et en extension au sein du matériau ;
- les pertes à l'encastrement : liées au travail transmis au support lors de la vibration de la poutre ;
- les pertes dues à la propagation acoustique : engendrées par le travail fourni au milieu environnant sous forme d'onde acoustique.

Il a été montré [5] que le respect de certaines règles concernant les rapports entre largeur, longueur et épaisseur permet d'éviter de solliciter trop fortement un des différents types de pertes et ainsi favoriser l'obtention des meilleurs facteurs de qualité possible.

1.2 Types d'actionnement

L'actionnement n'est nécessaire que dans le cas de l'utilisation des poutres en mode dynamique. Cette section présente les différents types d'actionnement des poutres. L'intérêt de l'actionnement de la poutre est de la mettre en vibration. L'analyse des variations des grandeurs caractéristiques du spectre de vibration permet alors de relier les variations de ces grandeurs à des événements physiques.

1.2.1 Electromagnétique

Pour l'actionnement électromagnétique [6] la mise en mouvement est effectuée grâce à la force de Laplace (fig.1.7). Afin de pouvoir générer cette force \vec{F} , il faut avoir à disposition un champ magnétique et un courant. La poutre est immergée dans un flux magnétique \vec{B} et un courant \vec{I}_c est injecté dans une piste métallique parcourant le contour de la face supérieure de la poutre (fig.1.7).

La force de Laplace s'exprime alors :

$$\vec{F} = \vec{I}_c b \wedge \vec{B} \quad (1.4)$$

Où \vec{F} est la force appliquée en bout de poutre, \vec{I}_c l'intensité parcourant la piste métallique, b la largeur de la poutre et \vec{B} le champ magnétique.

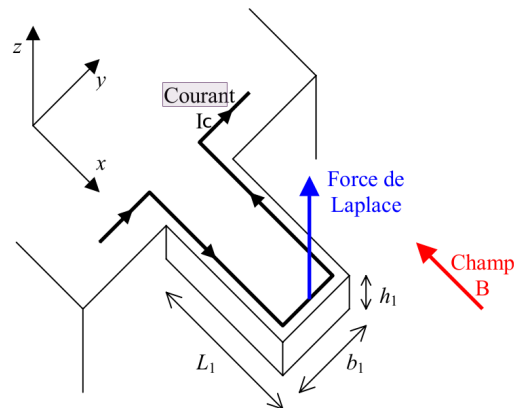


FIG. 1.7 – Excitation électromagnétique

Le déplacement en bout de poutre est alors de

$$w_{max} = \frac{FL^3}{3EI} \quad (1.5)$$

Où w_{max} est la déflexion en bout de poutre selon l'axe z et I le moment d'inertie de la structure.

1.2.2 Electrostatique

La mise en place de micropoutre à proximité d'une électrode permet de former les deux armatures d'une capacité dynamique (variant au cours du temps). La figure.1.8 tirée des travaux de Davis [7] représente les deux électrodes de la capacité formée par le "Driver" et la micropoutre.

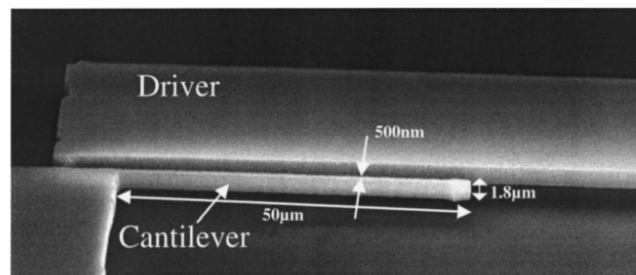


FIG. 1.8 – Principes d'excitation basé sur l'électrostatique [7]

La micropoutre est mise en mouvement en appliquant une tension alternative à cette capacité. Les deux armatures s'attirent alors, puis la force de rappel de la poutre permet de la ramener à sa position initiale. Keskar [8] et Harris [9] utilisent également ce type d'actionnement. La force

appliquée à la micropoutre respecte alors la loi :

$$F_{elec} = \frac{\epsilon}{2} \left(\frac{U}{e} \right)^2 S \quad (1.6)$$

avec ϵ la permittivité du milieu entre les deux électrodes, U la tension appliquée, e la distance entre les électrodes et S la surface des électrodes en regard.

1.2.3 Piézoélectrique

Parmi les équipes utilisant l'excitation piézoélectrique, qui consiste à tirer profit de la déformation du matériau piézoélectrique lorsqu'il lui est appliqué une tension, peuvent être cités Wilson [10] et Yi [11]. Wilson présente une micropoutre de taille millimétrique excitée par effet piézoélectrique (PEMC) qui est une structure composite de deux matériaux : un matériau piézoélectrique appelé PZT ("Plomb Zirconate Titanate") déposé sur une poutre constituée d'un verre ("borosilicate"). La poutre mesure quelques millimètres en longueur et la couche PZT est placée au niveau de la base de la poutre. Le PZT a besoin d'être polarisé pour pouvoir avoir un effet piézoélectrique. L'application d'une tension force le PZT à se contracter. C'est parce que la couche de PZT est fixée à la couche de verre que celle-ci subit les déformations résultantes des contraintes engendrées par les mouvements du PZT. Utilisant le même principe, le système de Yi est composé d'une poutre d'acier de $100\mu m$ d'épaisseur sur laquelle est déposée sur toute sa surface une couche de $300\mu m$ de PZT (fig.1.9).

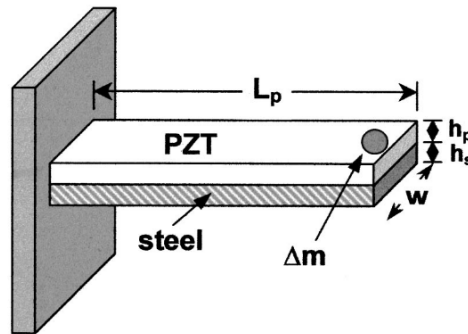


FIG. 1.9 – Principe d'excitation basé sur la piézoélectricité [11]

Les contraintes uniformes dans la couche sont fonction de la tension appliquée au matériau piézoélectrique.

$$\Delta\sigma = E d_{31} \frac{V}{h_c} \quad (1.7)$$

Où E est le module de Young, d_{31} le coefficient piézoélectrique, V la tension appliquée et h_c l'épaisseur de la couche piézoélectrique.

L'un des intérêts de cette technique est de pouvoir exciter la poutre et de mesurer son mouvement à partir du même élément et facilite donc l'intégration pour une fabrication de grandes matrices de micropoutres [12].

1.2.4 Electrothermique

Cette technique consiste en l'assemblage de matériaux ayant des coefficients d'expansion différents fig.1.10. Le chauffage de la structure induit alors un effet bilame. Lange [13] et Ivanov [14] par exemple utilisent ce type d'excitation. La structure est fabriquée par les techniques de micro-usinage combinées aux technologies de circuit intégré CMOS. La structure d'Ivanov est composée d'une micropoutre en silicium couverte d'une couche de SiO_2 et d'une couche de métal qui crée une microrésistance chauffante.

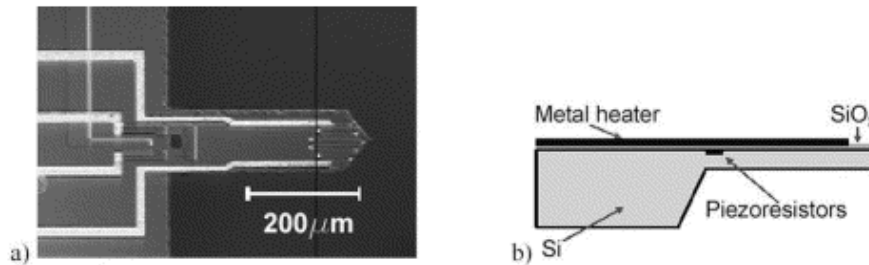


FIG. 1.10 – Principe d'excitation basé sur les contraintes thermiques [14]

Lange intègre des résistances chauffantes à la base d'une micropoutre formée de silicium et d'une couche d'oxyde de silicium. L'énergie dissipée induit des contraintes mécaniques au sein des différents matériaux et provoque le mouvement de la poutre. La contrainte exercée à l'interface des matériaux dans une poutre composée de deux matériaux lors de la création d'un effet thermique bilame est :

$$\Delta\sigma = (E_2\alpha_2 - E_1\alpha_1) \Delta T \quad (1.8)$$

Où E_1 et E_2 sont les modules de Young des deux matériaux, α_1 et α_2 sont les coefficients thermiques d'expansion des deux matériaux et ΔT la variation de température.

1.2.5 Bruit thermique

Parmi les équipes qui étudient l'excitation des poutres par bruit thermique, Bellon [15] crée un modèle pour prévoir la réponse de micropoutres soumises à l'excitation du bruit thermique, Lee [16] caractérise des micropoutres piézorésistives dont les dimensions sont : longueur $200\mu m$, largeur $100\mu m$, et épaisseur $1\mu m$. La température de l'environnement dans laquelle la poutre se situe permet, grâce au bruit thermomécanique engendré dans la structure, d'actionner la poutre (fig.1.11).

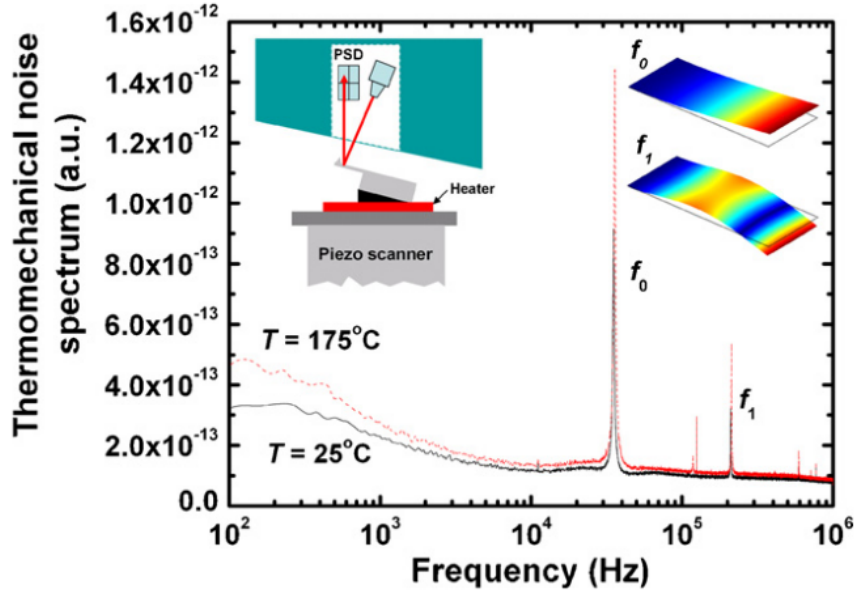


FIG. 1.11 – Mesure du spectre de vibration engendré par le bruit thermique [16]

Albrecht [17] exprime la déflexion de la poutre soumise au seul bruit thermique.

$$\frac{1}{2}m_{poutre} (2\pi f_r)^2 \langle w_{max}^2 \rangle = \frac{1}{2}k_b T \quad (1.9)$$

Où m_{poutre} est la masse de la poutre $\langle w_{max}^2 \rangle$ est la moyenne quadratique du mouvement en bout de poutre, k_b la constante de Boltzmann et T la température en Kelvin

1.2.6 Comparaison

Le tableau.1.2 présente un rapide comparatif entre les différentes techniques.

TAB. 1.2 – Comparaison entre les principes d'excitation

Excitation	Avantage	Inconvénient
Piézoélectrique	Intégration	Technologie
Electromagnétique	Technologie	Disposer champ B
Thermique	Mise en oeuvre	Consommation
Bruit thermique	Puissance injectée nulle	Mesure externe
Electrostatique	Intégration	Miniaturisation

Les matériaux piézoélectriques ne sont pas les plus simples à déposer. L'excitation électromagnétique nécessite un élément externe pour générer le champ magnétique mais il est aisé de déposer la piste métallique. L'excitation par bruit thermique nécessite un élément de mesure

externe de haute précision. L'électrostatique atteint ses limites dans la miniaturisation car la sensibilité d'un tel système dépend de la surface des électrodes en regard.

1.3 Types de mesures

Dans cette partie, les différents moyens pour mesurer la déflexion des poutres vont être listés. Ces moyens peuvent être externes comme le vibromètre et le laser ou intégrés à la structure comme les piézorésistances.

1.3.1 Vibromètre

Pour suivre les fréquences de résonance des micropoutres avec une grande précision, Sanz [12] utilise un vibromètre à effet Doppler (Polytec MSV 400). Un laser à hélium est pointé à la surface de la micropoutre et est réfléchi vers les détecteurs à interférométrie. Les vitesses et les déplacements de la structure vibrante génèrent alors, dû à l'effet Doppler, une modulation en fréquence ou en phase de la lumière du laser. En suivant plusieurs points sur la structure il est également possible de cartographier la forme de la micropoutre (fig.1.12) pour les différents modes de vibrations.

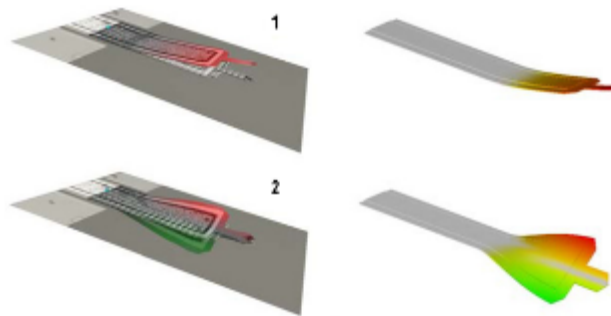


FIG. 1.12 – Imagerie de la forme des poutres pour le premier mode hors plan et le premier mode de torsion [12]

1.3.2 Mesure par déviation d'un faisceau lumineux

La détection optique [18] nécessite la réflexion d'un rayon lumineux depuis la surface de la micropoutre jusqu'à une diode photosensible. Les diodes laser et diodes électroluminescentes sont les principales sources lumineuses utilisées. Le récepteur photosensible est divisé en plusieurs

segments qui permettent la transduction du signal lumineux en signal électrique. Les mouvements de la poutre se traduisent alors par une modification de la position du rayon réfléchi sur le récepteur. Cette méthode de détection a pour avantage d'être très précise et des mouvements de l'ordre de l'Angström peuvent être mesurés. Les inconvénients de cette technique viennent du fait que le système est difficilement intégrable.

1.3.3 Guide d'onde optique intégré

Ce principe de détection intégrée, utilisé par Zinoviev [19], nécessite l'utilisation d'une micropoutre comme guide d'onde. La lumière est injectée dans le guide d'onde disposé le long de la micropoutre et la lumière est transmise à un récepteur. Il existe un espace entre l'extrémité libérée de la poutre et le récepteur situé en regard. L'onde peut se propager par réflexion totale interne (TIR). Si la distance ΔX est bien dimensionnée, l'énergie transmise au récepteur varie fortement avec le déplacement de la micropoutre dans la direction transverse z . Le but est de suivre les changements de puissance transmise au récepteur pour déterminer la déflexion de la micropoutre (fig.1.13).

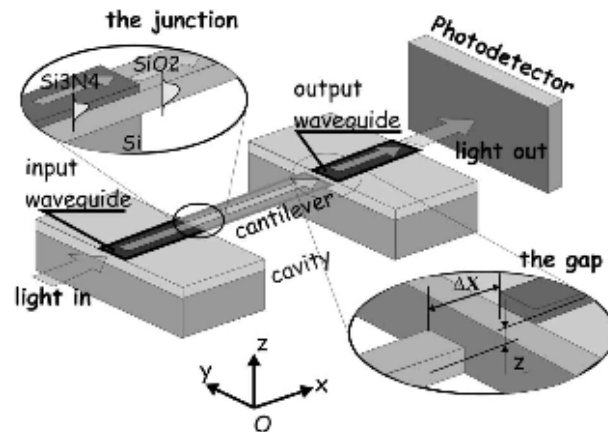


FIG. 1.13 – Principe de mesure basé sur un guide d'onde intégré pour la détection

1.3.4 Mesure capacitive

Dans ce mode de détection, que développe par exemple Amírola [20], la micropoutre et le support inférieur se comportent comme deux armatures d'un condensateur plan. Lorsque la micropoutre subit des déflexions, la distance entre les deux armatures change et la capacité du système change. L'avantage de la détection capacitive est la simplicité de l'électronique associée mais cette technique n'est pas très répandue du fait des multiples limitations existantes parmi

lesquelles peuvent être citées : la présence de liquide ou d'espèce cible entre les armatures durant l'expérience, la faible distance entre les armatures induisant des pertes en compression du fluide en dynamique, puis la miniaturisation est un problème car la sensibilité d'un tel dispositif s'en trouve réduite car une capacité est directement proportionnelle à la surface du plan. La figure.1.8 tirée des travaux de Davis [7] permet d'apercevoir les électrodes, lesquelles peuvent aussi servir à la mesure du mouvement. De même Chatzandrolis [21] a développé ce type de mesure avec des micropoutres de $400 \mu m$ de longueur, $50 \mu m$ de largeur, $2,4 \mu m$ d'épaisseur.

1.3.5 Mesure par jauge piézorésistive ou métallique

La géométrie d'une résistance et la conductivité électrique d'un matériau piézorésistif change lorsqu'une contrainte lui est appliquée. L'incorporation d'une piézorésistance à la base des micropoutres, là où les contraintes sont maximales, permet d'obtenir des variations de résistances dues aux variations de déflexion de la micropoutre. Dans le cas de la jauge métallique, seule la variation de géométrie de la résistance provoque une variation de résistance.

$$R_j = \frac{\rho_e L}{S} \quad (1.10)$$

$$\frac{\Delta R_j}{R_j} = K \cdot \epsilon_L = (K_m + K_p) \epsilon_L = \left((1 + 2\nu) + E \left(\frac{1}{E} \frac{d\rho_e/\rho_e}{dL/L} \right) \right) \frac{dL}{L} \quad (1.11)$$

Où R_j est la résistance de la jauge, ρ_e la résistivité, S la section de la jauge et L sa longueur. K est le facteur de jauge et $\epsilon_L = \frac{dL}{L}$ l'élongation. K_m représente les variations de géométrie de la jauge avec ν le coefficient de Poisson. K_p représente les variations de conductivité avec le coefficient piézorésistif $\Pi_1 = \frac{1}{E} \frac{d\rho/\rho}{dL/L}$. Suivant la technologie le facteur de jauge varie. Ainsi l'équipe de Boisen [22] obtient un facteur de jauge de l'ordre de 15 pour un alliage SU8-Carbone. Les jauges piézorésistives à base de silicium ont un facteur de jauge de l'ordre de 100. Les facteurs de jauges de jauges métalliques sont quant à elles de l'ordre de quelques unités.

1.3.6 Mesure par contact

L'équipe de Boisen [23] a mis au point une détection basée sur la création d'un contact lorsque l'amplitude de la micropoutre dépasse un certain seuil. Le système, figure 1.14, est composé d'une micropoutre, d'un contacteur et d'une électronique permettant de remonter au courant le parcourant. Quand l'amplitude de la micropoutre est supérieure à la distance contacteur micropoutre, la micropoutre touche le contacteur à chaque cycle, durant ce contact un courant circule entre l'électrode de contact et la micropoutre.

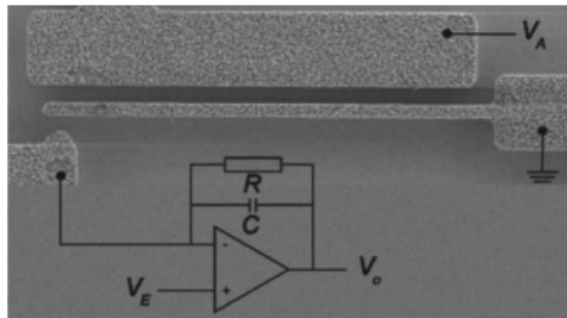


FIG. 1.14 – Principe de mesure basé sur une détection de contact électrode-micropoutre [23]

1.3.7 Comparaison

Le tableau.1.3 présente un rapide comparatif entre les différentes techniques. Les détections par déviation de faisceau lumineux ou vibromètre offrent une excellente résolution de mesure pouvant aller jusqu'à la mesure du bruit thermique, mais ces techniques sont difficilement intégrables et restent des éléments de détections externes. La mesure capacitive est avantageuse dans le sens où l'excitation et la mesure du mouvement peuvent être effectuées à partir du même module. Les jauges de contraintes sont très répandues leur avantage est leur facilité d'intégration mais elles nécessitent un élément d'excitation pour le mode dynamique. Le guide d'onde à l'avantage d'être intégré mais l'inconvénient réside dans la limitation du choix des matériaux constituant la structure, en effet le moindre effet bilame peut provoquer un mauvais alignement des guides.

TAB. 1.3 – Comparaison entre les principes de mesure

Principes	Avantage	Inconvénient
Laser et LED	Résolution	Externe
Vibromètre	Résolution	Externe
Guide d'onde	Intégré	Choix matériau
Mesure capacitive	Mise en oeuvre	Miniaturisation
Jauge	Mise en oeuvre	Résolution
Contact	Electronique associée	Peu précis

1.4 Principes de mesure de la fréquence de résonance

La mesure de la fréquence de résonance au cours du temps pendant une expérience permet de relier des variations de fréquence de résonance à des phénomènes physiques. Cette partie cite

quelques uns des principes permettant de mesurer la fréquence de résonance et d'en suivre ses variations.

1.4.1 Oscillateur

Un oscillateur est un dispositif rebouclé (fig.1.15) permettant de suivre en temps réel les variations de fréquence de résonance d'une micropoutre. La boucle de l'oscillateur permet de se caler à la fréquence de résonance, et plus particulièrement de se caler sur le point de phase correspondant à la résonance mécanique. Le principe de la mesure via des oscillateurs à micropoutres consiste à prélever le signal de sortie en provenance de la micropoutre, image du mouvement, et à l'amplifier de façon à le réinjecter dans le système d'excitation de la micropoutre pour générer le mouvement. On réalise donc une boucle dans laquelle sont placés un amplificateur et une micropoutre, considérée comme un résonateur. Le signal électrique ainsi obtenu en sortie de l'amplificateur sera image de la fréquence de résonance mécanique de la micropoutre.

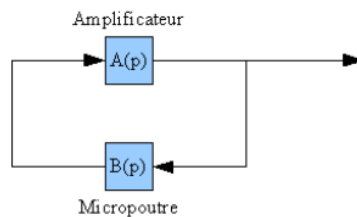


FIG. 1.15 – Synoptique de l'oscillateur

1.4.2 PLL

L'électronique proposée par Xia [24] permet d'utiliser la PLL (Phase locked loop : boucle à verrouillage de phase) de sorte à asservir la fréquence de résonance d'une micropoutre (fig.1.16). Le signal de sortie de la PLL est envoyé à l'une des entrées du comparateur de la PLL et à l'excitation de la micropoutre, le signal de mesure provenant la micropoutre est alors remis en forme avant d'être injecté à l'autre entrée du comparateur de phase de la PLL. Le signal en sortie du comparateur de phase renseigne sur le déphasage des signaux de sortie de la PLL et de sortie de la micropoutre. Pour être à la fréquence de résonance, le déphasage doit être de 90° . Ce signal passe alors dans un filtre passe-bas afin de stabiliser et filtrer les éléments du bruit de la PLL. Finalement le VCO (Voltage controled oscillator : oscillateur commandé en tension) génère un signal périodique dont la fréquence est proportionnelle à la tension appliquée. La fréquence doit rester dans la dynamique de la PLL. Kobayashi [25] utilise également une PLL extrêmement sensible qui fut originellement développée pour la microscopie à force dynamique haute réso-

lution. La plage d'opération permet de travailler à $\pm 500Hz$ autour $44,5MHz$. La fréquence doit alors être convertie grâce à un oscillateur local pour permettre d'exciter la micropoutre à $55kHz$.

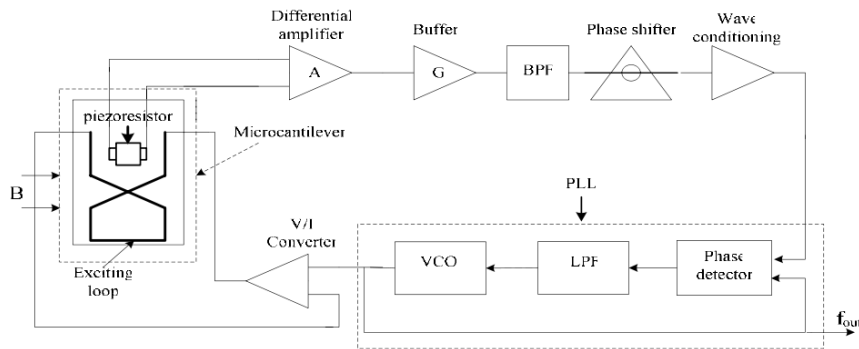


FIG. 1.16 – Synoptique de la mesure de fréquence de résonance basée sur l'utilisation d'une PLL [24]

1.4.3 Relevé de spectre

Narducci [26] utilise un HP4195 pour relever le spectre de la micropoutre au cours du temps et définir les variations de fréquence, la détection est de type piézorésistive intégrée dans un pont de Wheatstone. Cette méthode est très simple, elle consiste à faire le relevé du spectre à différents instants au cours de l'expérience et d'extraire ensuite les valeurs des fréquences de résonance. En contrepartie, le temps d'acquisition du spectre et la précision des points sont un handicap pour une bonne précision de mesure.

1.5 Matériaux

1.5.1 Semiconducteur : silicium, AsGa...

Avec l'arrivée des techniques développées pour la microélectronique, la fabrication de micropoutres est devenue relativement aisée et maîtrisée. Elle est possible grâce à la combinaison des procédés standards, depuis les années 1980, tels que le dépôt, la gravure, et l'implantation, effectués sur substrats (wafer) de silicium classiques ou plus récemment de substrats dit S.O.I. (IBM communiqua sur la technologie du SOI (Silicon on Insulator) en août 1998.) Le module de Young des poutres en silicium d'orientation $\langle 110 \rangle$ pour des déflexions hors plan est de $169GPa$. L'équipe de [27] a expérimenté l'utilisation de l'AsGa pour la fabrication de micropoutres excitées électrothermiquement.

1.5.2 Polymère : SU8, PDMS ...

L'utilisation de matériaux polymères est assez ancien pour la fabrication de micropoutres. Des techniques très artisanales sont développées dès 1951 permettant la fabrication de poutres longues de plusieurs centimètres servant à déterminer le module de Young de polymère par mesures basées sur la vitesse du son. Aujourd'hui les procédés de lithographie UV sont utilisés pour la fabrication de micropoutres de quelques centaines de microns de longueur et quelques dizaines de microns d'épaisseur en polymère. L'équipe de Boisen [22] a fabriqué une micropoutre de polymère, fig.1.17, avec un système de mesure piézorésistive intégrée. La structure consiste en une couche d'alliage de SU-8/carbone encapsulée dans du SU-8. Le SU8 a un module de Young de 5GPa. Dans l'équipe de Ibbotson [28] le polyimide a été utilisé.

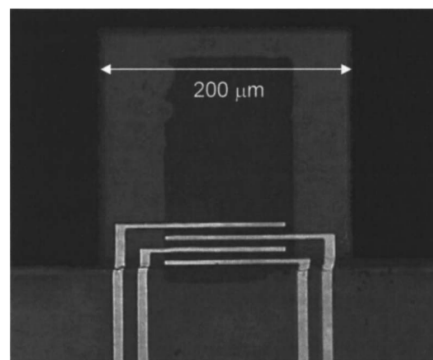


FIG. 1.17 – Utilisation de SU-8 pour la fabrication de miropoutre [22]

1.5.3 Céramiques

Le LTCC présenté par Birol [29] est une technologie de recuit de céramique à basse température permettant de structurer des poutres à l'échelle millimétrique. Ces matériaux offrent des modules de Young de l'ordre de 100GPa et un très faible coût de fabrication.

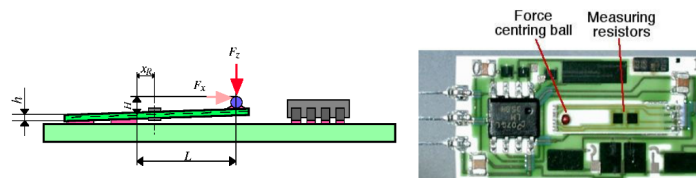


FIG. 1.18 – Utilisation de la technologie LTCC pour la fabrication de micropoutre en céramique [29]

1.5.4 Autres matériaux

Pour citer brièvement quelques autres matériaux rencontrés dans la littérature, peuvent être citées la fibre optique (quartz) par Kumazaki [30], l'utilisation de micropoutre d'aluminium par Davis [31], et le PZT par Cui [32] et Lee [33]. Les différences des choix rencontrés reposent sur des critères de propriétés physiques tels que le module de Young des matériaux et le coût de fabrication. Par exemple, en statique, pour avoir de grandes déflexions il faudra choisir un module de Young faible alors que, en dynamique, il en faudra un élevé de sorte à avoir une fréquence de résonance élevée (meilleure sensibilité).

1.6 Dépendances majeures des fréquences de résonance

1.6.1 Masse ajoutée

L'ajout d'une masse sur la structure influence la fréquence de résonance. En partant de la relation permettant de calculer les fréquences de résonance eq.1.2, la fréquence de résonance au premier mode de vibration hors plan peut se noter (avec la raideur ($k = \frac{3EI}{L^3}$) et pour le mode $1 : 0,24 = 3/\lambda_1^4$) :

$$f_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{0,24 \cdot m_{poutre}}} \quad (1.12)$$

En supposant que l'ajout de masse ne modifie pas la raideur k alors la variation relative de fréquence de résonance en fonction de l'ajout de masse, lorsque celui-ci est uniforme sur toute la poutre, s'écrit :

$$\Delta f_r = \frac{f_r}{2} \frac{\Delta k}{k} - \frac{f_r}{2} \frac{\Delta m_{poutre}}{m_{poutre}} \approx -\frac{f_r}{2} \frac{\Delta m_{poutre}}{m_{poutre}} \quad (1.13)$$

1.6.2 Pression

Parmi les travaux traitant de ce sujet peuvent être cités : Blom [34] qui traite de l'influence de la pression sur la fréquence de résonance de micropoutre et leur facteur de qualité et Keskar [8] qui montre les réponses caractéristiques d'une micropoutre mesurant la pression absolue dans la gamme de 10^{-4} à 10^3 Torr. Les poutres utilisées sont fabriquées par Micromasch, en silicium couverte d'or, de $35\mu m$ de large, $2\mu m$ d'épaisseur et de $300\mu m$ de longueur.

Les fréquences de résonances des micropoutres sont fonction de la pression et ce dans différents régimes. Dans le régime intrinsèque, basses pressions (de 10^{-8} à 10^{-6} Torr), les pertes dans l'air sont négligeables comparées aux pertes intrinsèques de la micropoutre elle-même. Dans le régime moléculaire (fig.1.19) (10^{-6} à 10^{-1} Torr) les pertes sont dues aux collisions des molécules de l'air avec la micropoutre. Pour le régime visqueux (supérieur à 10^{-1} Torr), les caractéristiques rhéologiques du fluide entrent en compte.

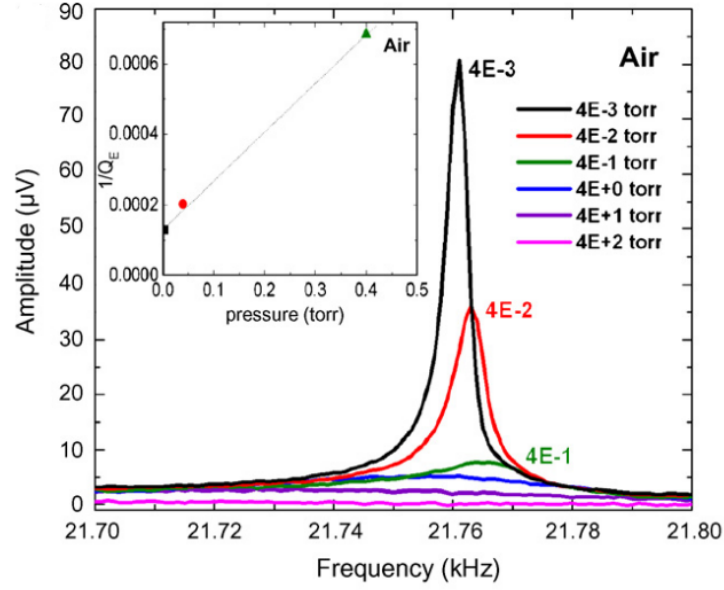


FIG. 1.19 – Effet de la pression sur le spectre de résonance dans le régime moléculaire (mesures du deuxième harmonique) [8]

1.6.3 Température

La dilatation thermique de la structure entraîne des variations de dimension de celle-ci ainsi que de sa masse volumique. Mais la modification de la fréquence de résonance en fonction de la température provient en fait majoritairement d'une modification du module de Young de la structure. L'influence de la température sur le module de Young peut être notée comme ceci :

$$E = E_0(1 + \alpha_E(T - T_0)) \quad (1.14)$$

avec $\alpha_E = -92.10^{-6}.K^{-1}$ pour le silicium, et où E est le module de Young à la température T en Kelvin et E_0 le module de Young à température T_0 . A partir de l'expression de la fréquence de résonance (équation.1.2), il est alors possible de déterminer des variations dues à la variation de la température.

$$\frac{df_r}{f_r} = \left(\frac{1}{2}\alpha - \frac{1}{2}\alpha_E\right)dT \quad (1.15)$$

Où α est le coefficient de dilatation thermique et vaut $2,6.10^{-6}$ pour le silicium. La variation de géométrie est alors très petite par rapport à l'influence de la variation du module d'Young.

Mertens [35] montre l'effet de la température sur la déflexion et la fréquence de résonance de différentes poutres. Il confirme par la mesure que la dépendance thermique du module de Young de la micropoutre est le facteur prépondérant dans la dépendance de la fréquence de résonance avec la température. Il utilise 4 poutres différentes donc 3 sont couvertes d'une couche d'or de différentes épaisseurs. Pour la poutre ($L = 200\mu m$, $b = 20\mu m$, $h = 500nm$) sans couche d'or,

courbe A sur la figure.1.20 une dépendance de $1,23Hz.K^{-1}$ est trouvée ($f_0 = 25255Hz$) ce qui est conforme à l'équation.1.15

Pour les poutres recouvertes d'or un effet bilame s'ajoute à l'effet de variation du module de Young.

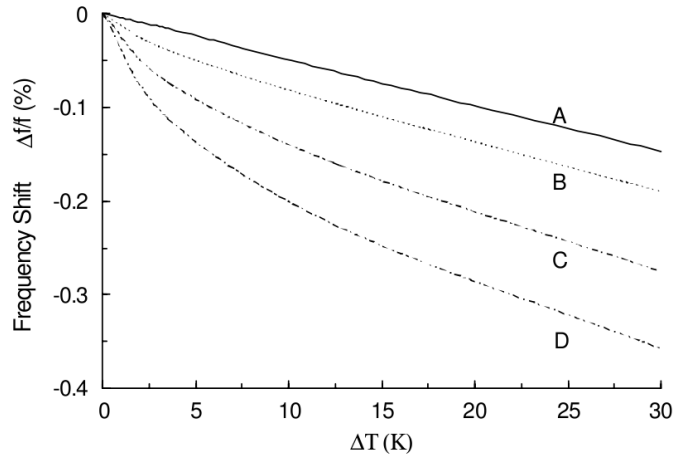


FIG. 1.20 – Effet de la température sur la variation de fréquence de résonance [35]

1.6.4 Densité et viscosité du fluide environnant

La densité et la viscosité d'un liquide influe le spectre de vibration des micropoutres et donc la fréquence de résonance de celles-ci. Le modèle de Sader [36] et la simplification de la fonction hydrodynamique proposé par Maali [37] permettent de prévoir avec une assez bonne précision les fréquences de résonance de micropoutres dans un fluide. De récents travaux permettent de prendre en considération les effets de confinement que subit la poutre [38]. Riesch [39] propose une méthode pour déterminer la densité et la viscosité de fluide à partir des mesures du facteur de qualité et de la fréquence de résonance. Belmiloud [40] montre que la mesure du spectre (gain et phase) des poutres permet de déterminer la viscosité d'huile de silicone. Il montre une méthode pour mesurer la viscosité du fluide malgré l'absence de pic de résonance pour les huiles très visqueuses. Pour cela il étend le principe de mesure du pic de résonance à la mesure de la fonction de transfert de la poutre (fig.1.21).

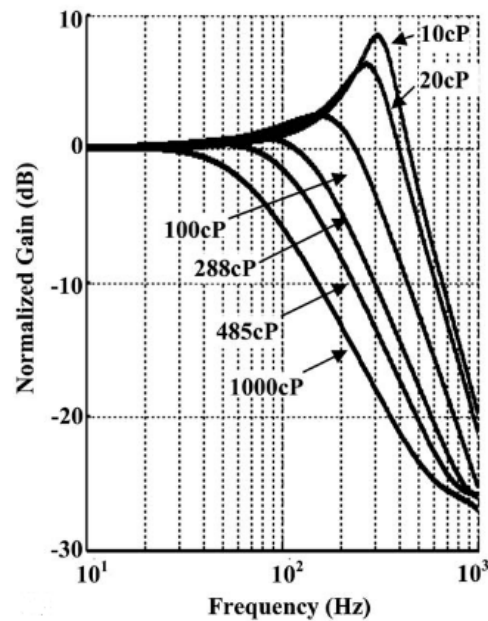


FIG. 1.21 – Effet de la viscosité sur le spectre d'une micropoutre [40]

1.7 Performances en détection chimique

Dans le domaine des détections, il existe différents analyseurs et détecteurs chimiques. Peuvent être cités :

- les balances à quartz et les ondes acoustiques de surface dites SAW basés sur une détection de masse ajoutée en cas de sorption.
- les couches minces semiconductrices (ex : SnO_2 , le TiO_2 , GaO_2) permettant des détections (ex : NO_x , CH_4 , H_2) basées sur le changement de conductivité de couches minces en présence de gaz.
- les capteurs photoniques, tels le spectromètre infrarouge (ou UV) où le relevé du spectre d'absorption des différentes longueurs d'onde permet de mettre en évidence des liaisons moléculaires et donc de mettre en évidence la présence de molécules. Les *ATR* (réflexion total atténué) permettent quant à elles de sonder les propriétés d'un échantillon en surface d'un quartz dans lequel un faisceau se propage par réflexion totale interne.
- les chromatographes (notamment en phase gazeuse) couplés à des ionisateurs à flamme par exemple.

Les enjeux sont d'assouvir le besoin d'avoir des mesures précises permettant de contrôler l'air et les liquides pour des raisons de sécurité avant tout. Les objectifs de la recherche autour des

détecteurs sont principalement la miniaturisation pour une baisse des coûts et une augmentation des fonctionnalités et donc d'efficacité en termes de sélectivité et de sensibilité. En effet, les critères permettant de juger des performances des capteurs sont la sensibilité et la sélectivité (sans parler de la stabilité qui ne dépend pas uniquement du capteur en lui-même). Il est souvent dur d'avoir ces deux critères réunis. Suivant les publications la sensibilité peut être définie comme :

- une sensibilité S_{cg} vis-à-vis d'une concentration, soit une variation de fréquence de résonance (exprimé en Hz ou en pourcentage de la fréquence de départ) divisée par la concentration de l'espèce cible en présence dans l'environnement.
- une sensibilité S_m vis-à-vis d'une masse sorbée, soit une variation de fréquence par rapport à une masse sorbée.

La sensibilité est souvent dépendante de la géométrie des capteurs et des affinités des composés avec les couches sensibles, par contre la sélectivité est plutôt dûe à l'affinité des différents composés avec les couches sensibles. Les limites de détections de la littérature sont de la même façon exprimées dans différentes unités : elles sont soit exprimées en tant que concentrations minimales détectables g/m^3 , ppm ou en tant que masses absolues sorbées ng , fg ...

Par la suite, les performances de différents exemples de micropoutres utilisées en détection chimique vont être listées.

1.7.1 Micropoutres sans couche sensible

Hosaka [41] montre l'utilisation d'une micropoutre de fréquence de résonance $280kHz$ et de masse $45ng$. La sensibilité de son capteur est de $3,15mHz/fg$. La micropoutre est excitée piézoélectriquement et la lecture est piézorésistive. Le principe de mesure retenu est la PLL. Il détecte les molécules d'eau déposées sur la micropoutre nue. La limite de détection avancée est de l'ordre de $12fg$.

Davis [31] fabrique des poutres d'aluminium de largeur inférieure à $500nm$ et d'épaisseur égale à $100nm$, la longueur valant plusieurs microns. Il avance une limite de détection de $1fg$ lors du dépôt de carbone. Le capteur est alors très sensible mais pas sélectif du tout. La micropoutre est utilisée en tant que balance comme prévue dans la mise en équation (eq.1.13). La sensibilité dépend beaucoup de l'endroit où est déposée la masse : elle est notamment plus sensible pour les masses déposées en bout de poutre.

1.7.2 Micropoutres parcourues par un microcanal

Godin et al [42] a eu l'ingénieuse idée de placer un microcanal à l'intérieur d'une micropoutre (fig.1.22) permettant alors de caractériser des fluides alors que la poutre évolue dans le vide.

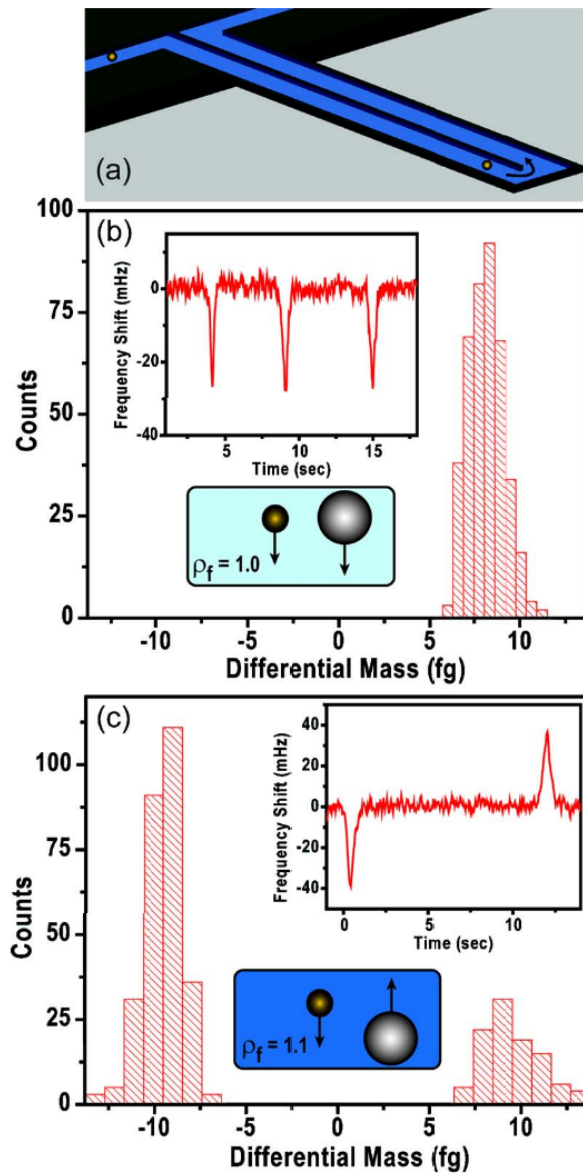


FIG. 1.22 – a. Schéma de microcanal incorporé à la micropoutre, b. comptage de particule de densité supérieure au fluide c. Comptage de particule de densité inférieure et supérieure au fluide [42]

Cet apport permet de s'affranchir des pertes dues au fluide environnant et le spectre de la poutre dépend alors uniquement de ses caractéristiques internes. Ils montrent qu'il est possible de compter une à une et de discerner des types de molécules grâce aux changements de masse globale de la poutre. Dans un fluide vecteur de densité donnée, tout apport de particules de densité plus faible ou plus lourde allège ou alourdit la masse globale de la poutre. Cette détection n'est

pas sélective. L'influence de la position des molécules est bien visible : la micropoutre est plus sensible lorsque la molécule est en bout de poutre comme le prévoit la théorie mécanique des poutres.

1.7.3 Micropoutres poreuses

Lee [43] montre la fabrication de micropoutre d'aluminium. Fabriquées à base d'anodisation et de gravure humide, les micropoutres sont poreuses et couvertes d'un film mince d'or (fig.1.23) pour favoriser la lecture optique par déviation d'un faisceau laser. L'utilisation d'une poutre témoin, dont les pores sont bouchés suite à un épais dépôt d'or, permet de caractériser la sorption dans les pores. Lee mesure la déflexion statique et la variation de la fréquence de résonance obtenue lors des différentes expériences sous azote humidifié. La plus petite concentration mesurée est 250ppm, la limite de détection n'est pas calculée mais semble bien plus basse. Dans son cas, la mesure de la déflexion statique offre un meilleur rapport signal sur bruit que la mesure de la variation de fréquence de résonance.

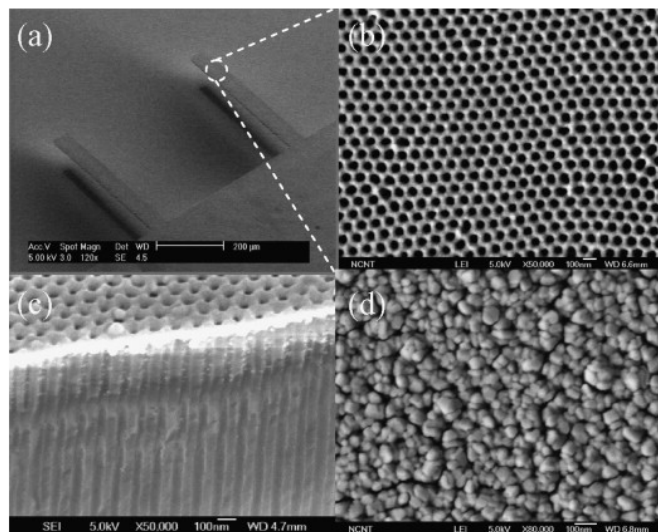


FIG. 1.23 – Micropoutre d'aluminium, a. Vue au MEB, b. zoom sur les pores, c. Vue en coupe des pores et d. capteur témoin aux pores bouchés [43]

1.7.4 Couches sensibles inorganiques

Zhou [44] utilise la zéolithe de type MFI pour la détection de gaz freon-12 (fig.1.24), la technique de mesure utilisée est le relevé de spectre au cours du temps pour l'analyse du pic de résonance. La mesure est possible grâce à un interféromètre laser à effet Doppler OFV512/3001 (Polytec, Germany) et un analyseur de réseau HP4395-A (Hewlett-Packard, USA). La micropoutre a une sensibilité de $-0,0024\%/ppm$ et une limite de détection de $3,5ng$.

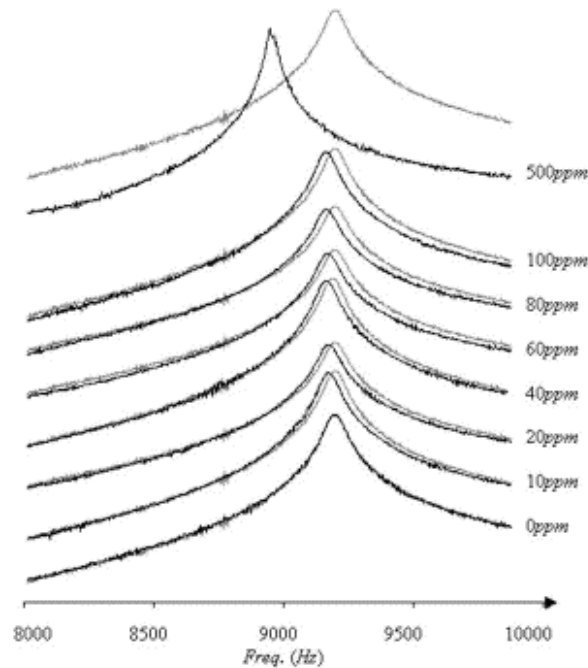


FIG. 1.24 – Relevé de spectre de micropoutre couverte de Zeolithe MFI, pour des concentrations allant de 10 à 500ppm de fréon-12 [44]

Shi reporte [45] l'utilisation de micropoutre couverte de Al_2O_3 (oxide d'aluminium) pour la détection d'humidité dans l'azote. La limite de détection avancée est de 10ppm. Les micropoutres utilisées sont en V. Leur longueur est de $180\mu m$, la largeur des bras est de $25\mu m$ et l'épaisseur est de $1\mu m$. La sorption d'eau dans la couche sensible induit une contrainte linéique en surface calculée pour être de l'ordre de $0,083N/m$.

1.7.5 Couches sensibles organiques

1.7.5.1 Détection de composés volatils

Lochon [46] estime des détections de quelques 10ppm pour le PEUT (Polyétheruréthane) en présence de toluène. Les polymères présentent des coefficients de partition différents selon le composé en présence. Le coefficient de partition représente la concentration de composé absorbé dans la couche pour une concentration présente dans l'environnement. La détection de composés volatils à base de polymère peut être effectuée, par exemple, avec des couches sensibles composées de PEUT, de PECH (Polyépichlorohydrin), de PMMA (Polyméthacrylate de méthyle) ou de PIB (Polyisobutylène).

1.7.5.2 Détection d'explosifs

Des détections de composés explosifs tels que le PETN, le RDX et le TNT sont reportées par Krause [47]. Les micropoutres parallélépipédiques de chez MicroMasch, Oregon de longueur $350\mu m$, largeur $35\mu m$ et d'épaisseur $1\mu m$ sont utilisées. Les limites de détections avancées sont inférieures au nanogramme de composés. Pinnaduwege [48] présente des travaux où il atteint des limites de détection de l'ordre de $300ppt$ pour des vapeurs de DNT (2,4-dinitrotoluène) sur une couche spécifique de polymère SXFAs. Il existe deux approches dans la littérature pour la détection d'explosif : la déflagration et la sorption des vapeurs dans les couches sensibles. La grande difficulté existante pour la détection de composés explosifs réside dans le fait que ces composés ont des pressions de vapeurs saturantes extrêmement basses. Par exemple la pression de vapeur saturante à $20^\circ C$ [49] de la TNT est de $6,4 \cdot 10^{-4} Pa$, celle de PETN est de $8,27 \cdot 10^{-6} Pa$ et celle de RDX est de $1,11 \cdot 10^{-7} Pa$ alors que par exemple celle de l'éthanol à $25^\circ C$ est de $7540 Pa$ et celle de l'eau à $20^\circ C$ est de $2340 Pa$.

1.7.6 Détection en milieu liquide

1.7.6.1 Détection d'ion lourd

Velanki a publié l'utilisation de micropoutre pour la détection d'ions lourds Cd(II) [1]. Les micropoutres sont en V ou parallélépipédiques. Les dimensions sont comprises entre 5 et $200\mu m$. Les ions toxiques peuvent être capturés par des couches sensibles métalliques. La déflexion de la poutre est mesurée en statique. Xu [50] utilise des micropoutres couvertes d'une couche d'or utilisée comme couche sensible. Il utilise les poutres dans un mode statique et avance une limite de détection de 10^{-11} mol/L de mercure.

L'équipe de Ji [51] utilise des monocouches autoassemblées (SAM) pour rendre sélectives les micropoutres aux ions de caesium. La concentration d'ions détectables va de 10^{-11} à 10^{-7} mol/L. D'après l'auteur la méthodologie est applicable à d'autres espèces d'ions.

1.7.6.2 Détection de cellules

La détection de cellules de Escherichia coli est possible en déposant des anti-E coli sur la surface des micropoutres. Ilic [52] utilise la technique de relevé de spectre à différents instants au cours de l'expérience. La variation de fréquence de résonance en présence de cellules permet de déterminer la quantité de cellules déposées. Il avance une limite de détection de 16 cellules correspondant à une masse ajoutée de $6pg$.

1.7.6.3 Détection de protéines

L'utilisation de micropoutre en T en mode de torsion asservie dans une boucle de PLL est présentée par Yongjing [2] pour la détection de quelques nanogrammes par litre d'alpha-fetoprotein

(AFP). La fonctionnalisation de la surface est réalisée par du PEG Silane sur laquelle une chimie de surface permet de greffer un anti-corps d'AFP. Shu [53] utilise des micropoutres de chez Veeco Instruments Inc en forme de V en nitrure de silicium pour la détection de streptavidine par fonctionnalisation de micropoutres à la biotin. Les limites de détections sont de l'ordre de 1 à 10 *nmol/L*.

1.8 Autres utilisations

Dans cette partie, quelques exemples d'utilisation des micropoutres qui ne soient pas basés sur la détection chimiques.

1.8.1 Imagerie de surface

L'un des domaines ayant provoqué le plus grand intérêt dans l'utilisation des micropoutres est l'AFM [54]. Le microscope à force atomique permet la caractérisation de surface. La résolution atteint l'ordre du nanomètre. Différents aspects peuvent être mis en avant tels que la rugosité, le relief, la cartographie des charges. Il est aussi possible de réaliser le dépôt [55] de matériau sur les substrats, la technique est appelée DPN (Dip Pen Nanolithography). La caractérisation par AFM se base sur l'asservissement de la pointe AFM constituée d'une micropoutre. Différents modes existent : le mode contact, le tapping mode et le mode sans contact.

En mode contact, la flexion de la poutre est gardée à une valeur constante durant le parcours de la surface. Ceci est possible grâce à l'asservissement de la distance Z entre la poutre et l'échantillon au cours du parcours en X et Y de la poutre. Le mouvement dans les différents axes est géré par des systèmes piézoélectriques. Dans ce mode la poutre frotte sur la surface et donc peut être destructive.

Une autre méthode, dit "Tapping mode", consiste à exciter la poutre à sa fréquence de résonance. La poutre entre en contact en intermittence avec la surface de l'échantillon. L'amplitude du mouvement de la poutre se modifie lorsque les forces entre la pointe et l'échantillon se modifient. La distance entre pointe-échantillon est gardée constante par asservissement. Cette technique limite les détériorations de surface.

Puis le mode sans contact permet d'exciter la poutre à une fréquence légèrement éloignée de la résonance de sorte à induire de plus faible amplitude de mouvement. La poutre vibre alors à proximité de la surface. Cette méthode permet d'imager une surface en limitant la détérioration de la pointe et de la surface.

1.8.2 Création de contacteur

Itoh [56] montre des micropoutres en nickel, excitées électrostatiquement, dans le but d'intégrer des fonctions de commutations (fig.1.25) dans les circuits. Une carte de test "Probe card"

est une interface permettant de câbler rapidement les circuits d'un wafer de silicium afin de permettre leur test et leur validation, sans avoir à les découper et les mettre en boîtier.

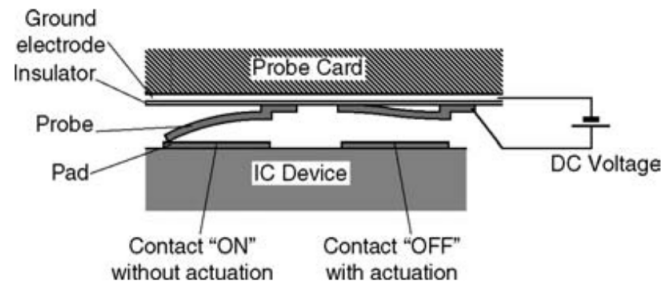


FIG. 1.25 – Schéma de carte de test où un contact est réalisé [56]

1.9 Conclusion

L'état de l'art montre la grande diversité, de mise en oeuvre des micropoutres, de leurs domaines d'applications ainsi que la grande variété de couches sensibles développées jusqu'à aujourd'hui. Les performances en milieu liquide et en milieu gazeux sont telles que des masses ajoutées de l'ordre du femtogramme peuvent être détectées ainsi que des concentrations de composés de l'ordre de la nanomole par litre. Le principe de détection par micropoutres a d'ores et déjà prouvé ses capacités. Les travaux sur les micropoutres en tant que capteurs chimiques tendent donc à repousser les limites de détection en utilisant de nouvelles couches sensibles.

Chapitre 2

Mise en oeuvre expérimentale

Ce chapitre permet de présenter le type de micropoutres utilisées au cours des travaux de thèse, les étapes de fabrication, leurs dimensions, leurs mises en oeuvre, et enfin la façon dont les données sont acquises et traitées afin de pouvoir définir les variations de fréquence de résonance au cours du temps lors des expériences.

2.1 Description des capteurs

Les structures utilisées sont des micropoutres en silicium. Elles sont excitées électromagnétiquement grâce à un courant alternatif parcourant une piste d'or située sur le contour de leur surface supérieure. L'amplitude de leur mouvement est mesurée grâce à des jauges de contraintes situées à l'encastrement des poutres. Ces jauges de contraintes sont des résistances piézorésistives intégrées suite au dopage au bore (dopage P) du silicium (type N). Les micropoutres sont de type parallélépipédique.

2.2 Fabrication des micropoutres

Les poutres (fig.2.1) ont été réalisées par l'ESIEE [57] et voici les différentes étapes nécessaires à leur structuration :

- La première étape consiste à élaborer les jauges de contraintes. Une oxydation humide est effectuée de sorte à faire croître une couche d'oxyde de silicium. Une lithographie est ensuite effectuée afin de créer des ouvertures dans l'oxyde respectant la géométrie des jauges. L'attaque de l'oxyde se fait par attaque humide au HF. Ensuite un dépôt de bore est effectué à haute température sous azote. Puis un recuit oxydant permet de faire migrer les ions de bore dans le silicium et de passiver les jauges.
- La deuxième étape de photolithographie permet de créer les ouvertures dans l'oxyde de passivation afin de définir les contacts de jauges.

- La troisième étape consiste à faire une autre lithographie permettant de définir les zones de dépôt métallique pour créer les contacts de jauges et la piste métallique pour l'actionnement électromagnétique.
- La quatrième étape de photolithographie permet de définir les zones de gravures par D.R.I.E sur la face avant. (Deep Reactive Ion Etching : la méthode consiste en l'alternance de dépôt et de gravure où le dépôt permet de déposer un composé fluoré sur les parois, préalablement usinés par gravure, afin de les passiver).
- La cinquième étape permet de graver par DRIE la face arrière.

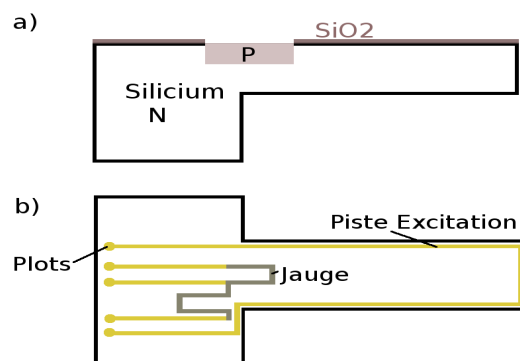


FIG. 2.1 – Schéma des micropoutres utilisées au cours de la thèse : a) vue en coupe et b) vue de dessus

2.3 Géométrie des micropoutres

Les micropoutres fabriquées ont des dimensions variées. Afin de rapidement connaître les dimensions des micropoutres utilisées, les poutres sont repérées par des codes. La première partie du code représente l'épaisseur h de la poutre, la seconde partie représente la largeur b et la troisième partie représente la longueur L . La figure.2.2 illustre la façon de nommer les poutres. Il existe trois types d'épaisseurs différentes disponibles : 20, 60 et 120 μm . Les codes des largeurs et longueurs disponibles sont indiqués dans le tableau.2.1.

h b L
 ↓ ↓ ↓
120 D 4

FIG. 2.2 – Codes utilisés pour les dimensions des poutres

TAB. 2.1 – Codes des largeurs et longueurs des micropoutres

Code Largeur	A	B	C	D	E		
Largeur (mm)	0,1	0,2	0,4	0,6	1		
Code Longueur	0	1	2	3	4	5	6
Longueur (mm)	0,5	1	2	3	4	5	6

2.4 Mise en oeuvre

Une fois le wafer à disposition, les puces comprenant chacune 4 micropoutres peuvent être extraites. Ces puces sont alors nettoyées à l'acétone, l'alcool et l'eau déionisée pour enlever la résine restante. Chaque puce est alors collée sur un PCB approprié (fig.2.3) permettant de relier les bornes des puces à différentes pistes conductrices.

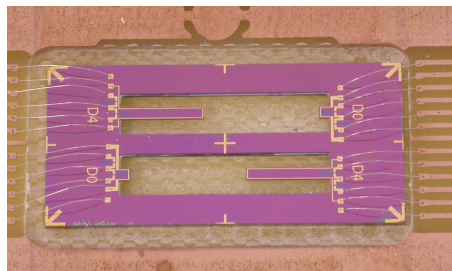


FIG. 2.3 – Puce comportant 4 micropoutres câblées sur un PCB

Le PCB est ensuite fixé sur un support qui sera la base de la cellule de mesure (fig.2.4). Un aimant est placé dans le support, de sorte à immerger les micropoutres dans un champ magnétique uniforme. Le capot de la cellule de mesure est ensuite fixé afin de créer la chambre nécessaire à l'introduction de l'ensemble du système dans le parcours d'une ligne à gaz. Cette ligne à gaz pourra être utilisée pour faire circuler des gaz, et des mélanges de gaz et de vapeurs générées par les différents appareils disponibles. Des systèmes à base d'évaporateurs permettent de générer de l'azote pollué en composés volatils. Des débitmètres massiques sont utilisés pour générer les mélanges. Le détail de ces appareils de génération de vapeurs et de gaz sera présenté dans les chapitres traitant de détections. Ensuite afin de pouvoir exciter les micropoutres et relever leurs réponses, il reste à connecter le PCB aux appareils de mesures.

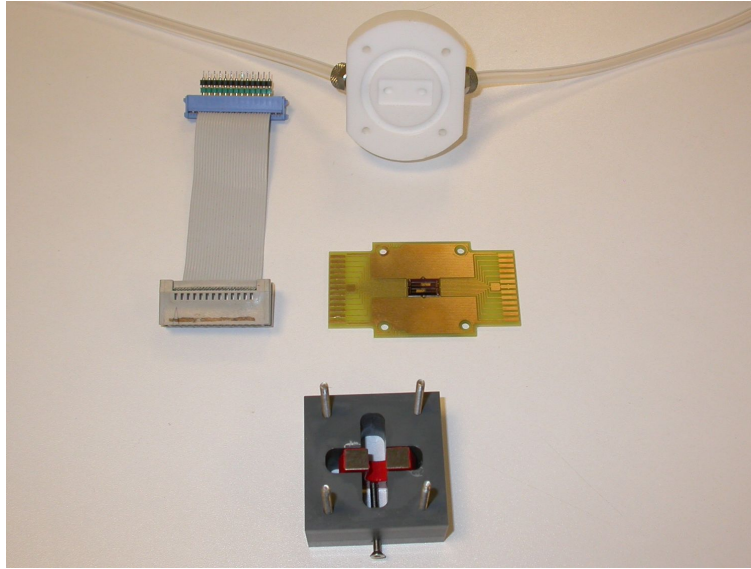


FIG. 2.4 – Cellule de mesure démontée : nappe électrique, support avec aimant, micropoutres câblées sur PCB et capot relié à la ligne à gaz

2.5 Acquisition des données

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour suivre l'évolution de la fréquence de résonance des micropoutres :

- placer une micropoutre dans une boucle d'oscillation.
- relever le spectre au cours du temps. Cela permet de suivre à différentes fréquences l'amplitude et la phase de la fonction de transfert de la poutre au cours du temps. Ceci peut être réalisé grâce à une détection synchrone.

La figure.2.5 montre les différentes variations mesurables lors d'une variation de fréquence de résonance df_r . Si l'on travaille à fréquence fixe il est possible de suivre la variation de phase $d\Phi$ et la variation d'amplitude dA .

La méthode retenue dans ses travaux est l'utilisation d'une détection synchrone et du relevé de différents points autour de la fréquence de résonance. La faible amplitude des variations de fréquence de résonance à mesurer permet de se focaliser sur une petite gamme de fréquence et de pouvoir mesurer rapidement et avec précision quelques points du spectre à partir desquels il sera possible de déterminer les variations de fréquence de résonance. De plus l'utilisation d'un appareil de détection synchrone haut de gamme permet un rejet élevé du bruit et de travailler à de faibles tensions d'excitation.

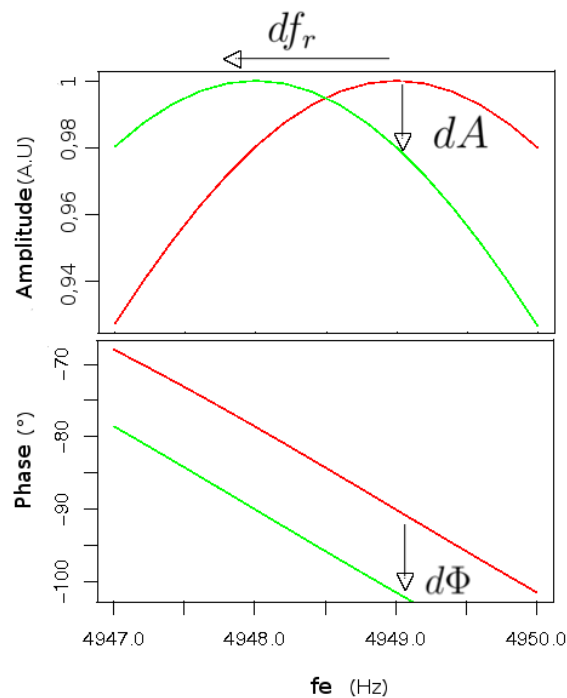


FIG. 2.5 – Principes de mesures possibles pour la détection

L'appareil de détection synchrone utilisé est le HP4194A. Il permet de faire un relevé du diagramme de bode correspondant à la fonction de transfert de la micropoutre. La cellule de mesure est alors connectée au HP et à une alimentation (fig.2.7). Le HP permet d'exciter (fig.2.6) la piste électromagnétique en appliquant une tension V_e entre les plots 1 et 5, puis de mesurer le signal V_m au point milieu des piézorésistances sur le plot 3. L'alimentation continue permet de polariser les piézorésistances entre les plots 2 et 4.

Les principaux paramètres permettant les réglages de l'appareil HP4194A sont :

- la puissance d'excitation en dBm : la puissance d'excitation en sortie du HP4194A est réglé à $0dBm$.
- la fréquence centrale CENTER : elle est réglée de sorte à être proche de la fréquence de résonance de la poutre en début d'expérience ;
- la bande de fréquence SPAN : le SPAN, représentant la bande de fréquence autour de la fréquence de résonance, est choisi de sorte à garder la fréquence de résonance dans la fenêtre de mesure au cours des expériences, la valeur du SPAN choisie est de quelques Hertz.
- le nombre de point : le nombre de points doit être compris entre 2 et 401. Pour la méthode

- d'acquisition de spectre, la valeur est fixée de sorte à avoir 8 fréquences de travail utilisables.
- le temps d'acquisition de chaque point LONG MEDIUM SHORT : dans la gamme de fréquence des micropoutres utilisées LONG correspond à un temps d'acquisition d'environ 300ms par point. MEDIUM correspond à un temps d'environ 20ms par point et SHORT correspond à environ 8ms par point. Le temps choisi est MEDIUM.
 - le moyennage des points sur 1 à 256 échantillons : le moyennage correspond au nombre de points qui sont moyennés pour donner la mesure. Le nombre choisi étant 32.

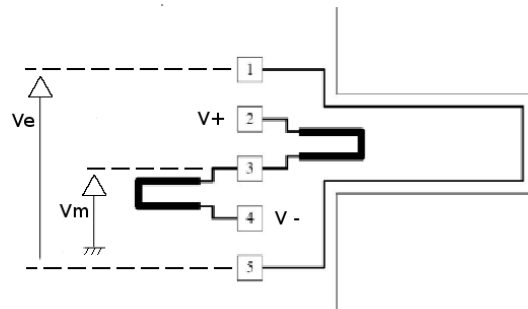


FIG. 2.6 – Câblage des micropoutres : définition des tensions d'entrée et de sortie pour la mesure du gain

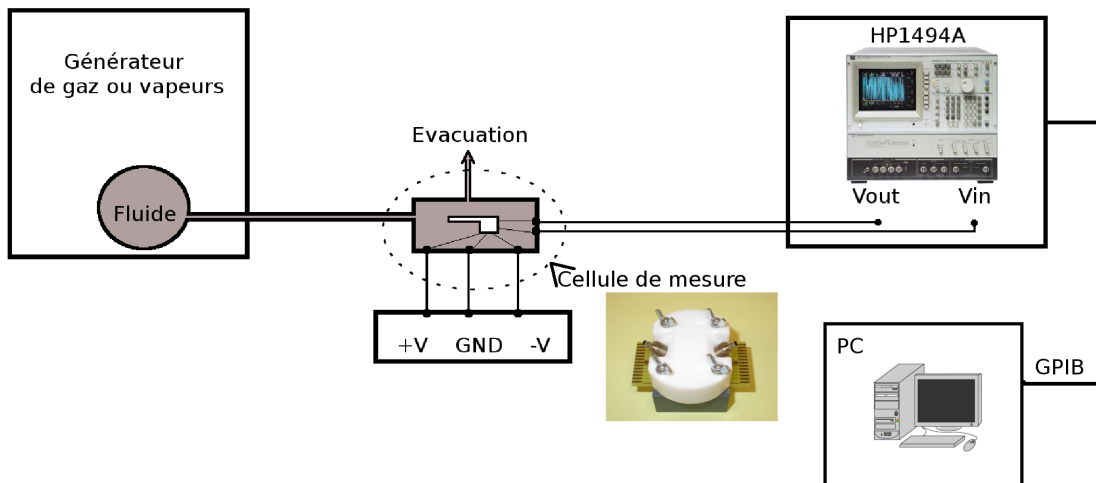


FIG. 2.7 – Synoptique du banc de mesure électrique et du raccordement à la ligne à gaz

Les informations issues du HP4194A sont recueillies grâce au protocole de communication GPIB. Le GPIB est un autre nom de la norme IEEE-488 qui définit le fonctionnement d'un bus

de communications numériques à courte distance. Sur le PC chargé de collecter les informations des appareils de mesure connectés via le bus GPIB, se trouve un programme LabWindows adapté à la réception de données provenant du HP4194A. LabWindows est un environnement de programmation développé par National Instrument et qui intègre les bibliothèques nécessaires à la communication par protocole GPIB. L'interface du programme LabWindows permet alors de suivre en temps réel l'amplitude et la phase de la fonction de transfert aux fréquences étudiées avec un taux d'acquisition fixée à une mesure de spectre (8 fréquences) par seconde. La durée de l'acquisition, liée à la durée de l'expérience, est sélectionnée en début d'expérience et l'ensemble des points est stocké dans 2 fichiers l'un avec les valeurs des amplitudes et l'autre avec celles des phases pour chacune des 8 fréquences d'excitation toutes les secondes.

2.6 Traitements des données

Une fois les acquisitions faites, les fichiers d'amplitude et de phase sont récupérés pour traiter les données. Différents traitements de données ont été effectués. L'un est basé sur le suivi de la phase de la réponse de la micropoutre excitée à une fréquence proche de celle de résonance. L'autre est basé sur la régression des points d'amplitude et de phase en fonction des fréquences d'excitation. Ces travaux ont été effectués sous Linux. Les données sont traitées grâce à un logiciel développé sous "R"¹.

2.6.1 Régressions effectuées sur les données

La figure.2.8 permet de voir l'analogie existante entre un système masse-amortisseur-ressort (une micropoutre) et un circuit RLC. Cette analogie permet de calculer la fonction de transfert des micropoutres en amplitude et en phase en prenant les équations régissant la fonction de transfert d'un filtre passe-bas de second ordre. Dans cette analogie l'amortisseur, représentant les pertes visqueuses dans le fluide mais aussi les différentes pertes [5] telles que les pertes internes, à l'encastrement etc, sont assimilables à une résistance dans un système RLC. La masse du système mécanique, représentant la masse de la micropoutre à laquelle s'ajoute la masse du fluide environnant la micropoutre, est assimilable à une inductance. Le ressort, représentant l'élasticité de la micropoutre, est assimilable à l'inverse d'une capacité.

¹"R" est un logiciel libre permettant de faire du traitement de données, des calculs statistiques et du traçage de graphiques.

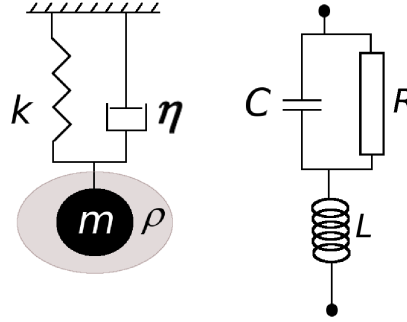


FIG. 2.8 – Relation Masse-Amortisseur-Ressort et R-L-C

2.6.1.1 Régression sur l'amplitude

La régression est effectuée de façon à faire correspondre les n couples de points mesurés (f_{en}, A_{en}) , où f_{en} sont les n fréquences d'excitation et A_{en} les n gains mesurés, avec l'équation régissant le gain de la fonction de transfert d'un filtre passe-bas du second ordre :

$$A_{en} = \frac{A_0}{\sqrt{\left(1 - \left(\frac{f_{en}}{f_0}\right)^2\right)^2 + \frac{1}{Q^2}\left(\frac{f_{en}}{f_0}\right)^2}} \quad (2.1)$$

où f_0 est la valeur de la fréquence propre recherchée eq.2.2, Q le facteur de qualité recherché, et A_0 étant le gain statique.

$$f_r = f_0 \sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}} \approx f_0 \quad (2.2)$$

Le programme effectué sur un exemple représentatif de fichier comportant 29000 acquisitions de série de 8 points met 5min30 environ pour faire la régression sur l'ensemble du fichier de données. Pour un autre exemple de courbe représentative des différentes expériences effectuées de 1800 acquisitions, le programme met environ 14 secondes.

2.6.1.2 Régression sur la phase

Un autre programme permet de générer le même type de traitement sur le fichier de points regroupant les séries de 8 points de phase en fonction des fréquences d'excitation issues du HP. L'équation régissant la phase de la réponse d'un filtre passe-bas du second ordre est appliquée :

$$\Phi_{en} = -\arctan\left(\frac{\frac{f_{en}}{f_0}}{Q\left(1 - \left(\frac{f_{en}}{f_0}\right)^2\right)}\right) \quad (2.3)$$

La régression sur un fichier de 29000 lignes d'acquisition (correspondant à une expérience de 8H), sur chacune desquelles 8 points sont traités, est effectuée en 5min30 environ. La régression

effectuée sur le fichier de phase permet alors d'extraire les fréquences propres et le facteur de qualité de la micropoutre au cours du temps.

2.6.1.3 Comparaison

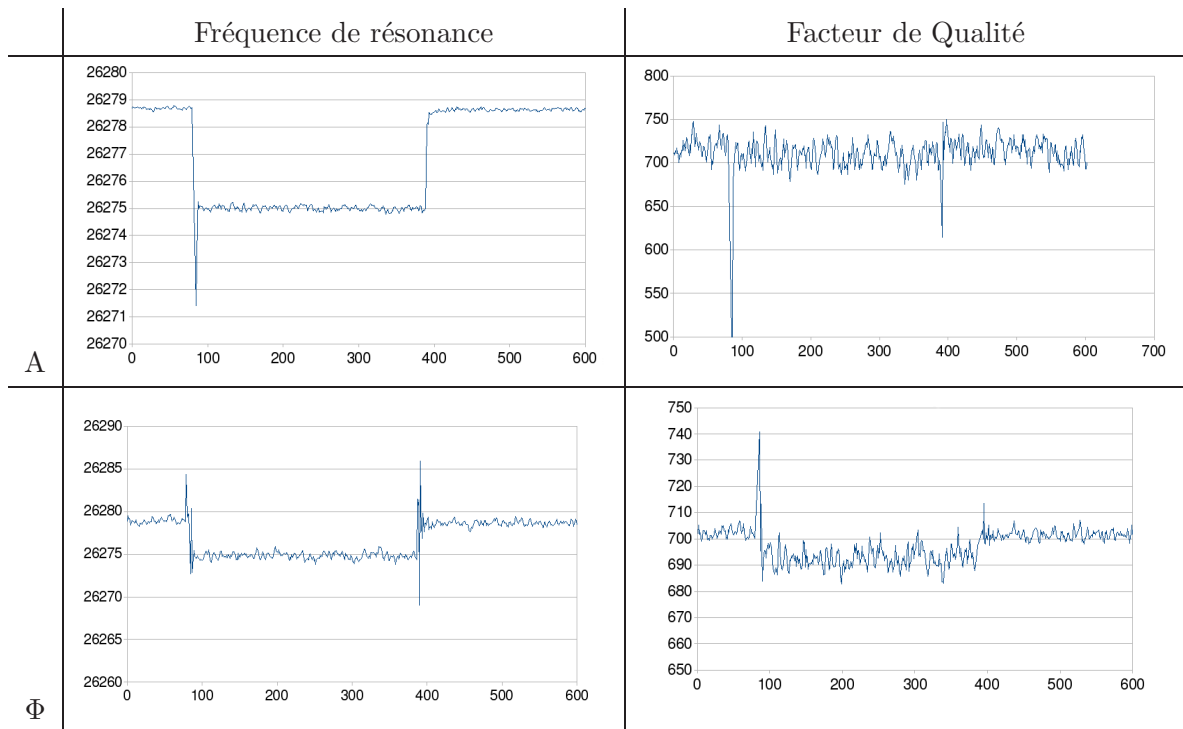


FIG. 2.9 – Fréquence de résonance et facteur de qualité déterminés par les régressions sur l'amplitude et la phase

Une série de données appelée *Ex1* a été traitée à l'aide des deux régressions présentées ci-dessus et les résultats sont tracés figure.2.9. Les valeurs de variation de f_r et les bruits de mesure obtenus à partir des deux régressions sont reportés tab.2.2. Le bruit est extrait par mesure de l'écartype de fréquence de résonance sur 60 secondes. Le bruit sur la détermination de f_r par régression sur l'amplitude est environ 6 fois moins élevé que par régression sur la phase. A l'inverse le bruit sur la détermination du facteur de qualité est environ 6 fois plus faible par régression sur la phase.

TAB. 2.2 – Bruit sur la détermination de la fréquence de résonance et du facteur de qualité par régression sur l'amplitude et la phase

		f_r	Q
A	$t_1 = 50s$	26278,695Hz	711,493
	$t_2 = 200s$	26274,982Hz	707,265
	Variation	-3,713Hz	-4,227
	Bruit	0,0474Hz	11,5576
Φ	t_1	26278,831Hz	701,964
	t_2	26274,849Hz	696,841
	Variation	-3,982Hz	-5,123
	Bruit	0,3036Hz	1,7569

2.6.2 Travaux sur le suivi de phase à fréquence d'excitation fixe

Avant l'utilisation du HP4194A, une carte électronique avait été construite. Son rôle était de suivre l'évolution de la phase au cours du temps. Ce système permettait de relever la phase pour une seule fréquence au cours du temps. En utilisant le HP4194A il est possible de relever plusieurs fréquences et ainsi de suivre la phase et la pente de phase au cours du temps.

2.6.2.1 Extraction de la fréquence de résonance

Pour suivre les variations de fréquence de résonance avec cette méthode, il faut :

- mesurer la phase à fréquence d'excitation fixe $\Phi(f_e)$;
- connaître la pente de phase; pour cela il faut deux mesures de phase $\Phi(f_{e1})$ et $\Phi(f_{e2})$ à deux fréquences d'excitation différentes f_{e1} et f_{e2} et réaliser le calcul.2.4 qui donne la pente de phase en $^{\circ}.Hz^{-1}$ au cours du temps ;

$$Pente(t) = \frac{\Phi(f_{e2}, t) - \Phi(f_{e1}, t)}{f_{e2} - f_{e1}} \quad (2.4)$$

- convertir la variation de phase en variation de fréquence d'après le calcul.2.5 avec $\Phi(0)$ la phase au début de l'expérience, $\Phi(t)$ la phase mesurée au cours du temps.

$$df(t)_{calc} = \frac{\Phi(t) - \Phi(0)}{Pente(t)} \quad (2.5)$$

2.6.2.2 Choix de la fréquence de travail

Suivant le point de phase suivi (avant, proche ou après la fréquence de résonance), la pente de phase varie de façon différente. Ainsi si l'on est avant la fréquence de résonance, lorsqu'il y a une variation négative de la fréquence la pente de phase augmente car la fréquence de résonance

se rapproche de la fréquence d'excitation considérée et donc le point d'inflexion de la courbe de phase se rapproche du point de phase mesuré. Lorsque la fréquence de travail se situe après la fréquence de résonance la pente diminue pour les raisons inverses. Pour illustrer ces propos, la figure.2.10 présente deux exemples de courbes de détection et le tableau.2.3 regroupe les différentes valeurs extraites.

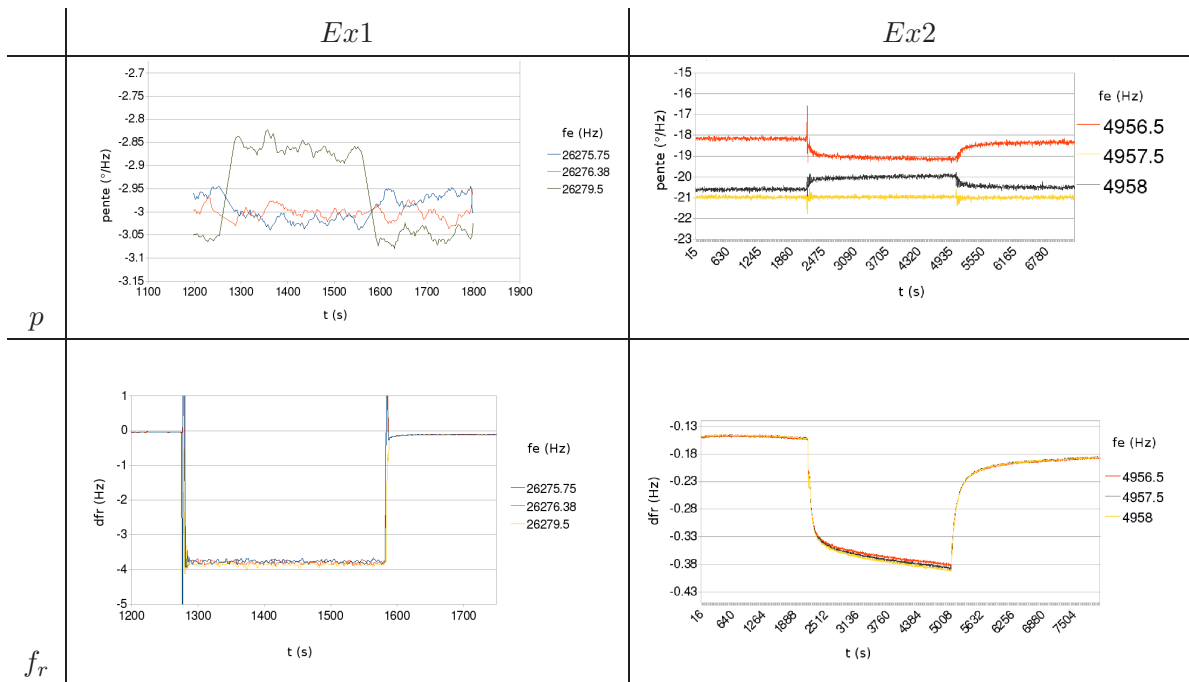


FIG. 2.10 – Variation de fréquence de résonance et de pente de phase au cours de deux expériences *Ex1* et *Ex2* à différentes fréquences d'excitation

Dans le tableau.2.3, la première ligne indique l'expérience traitée. La seconde ligne indique les fréquences d'excitation f_e . La première colonne indique quelle valeur est déduite : p pour pente de phase et f_r pour fréquence de résonance. Le tableau se divise alors en 4 cadrans. Les 2 premières lignes de chaque cadran renseignent sur les valeurs des fréquences de résonance et des pentes de phase au temps t_1 et t_2 . Pour *Ex1*, t_1 vaut 1200s et t_2 vaut 1500s. Pour *Ex2*, t_1 vaut 1800s et t_2 vaut 4800s. Ensuite les variations de fréquence de résonance et de pente de phase sont calculées et le bruit de mesure rapporté. Dans le cas de *Ex1*, selon la fréquence d'excitation, la pente de phase varie au cours du temps de -5,7% à 1,9%. Le calcul de la fréquence de résonance donne des valeurs allant de -3,724Hz à -3,776Hz.

		Ex1			Ex2		
	f_e	26275,75	26276,38	26279,5	4956,5	4957,5	4958
p	p à t_1	-2,960	-2,996	-3,050	-18,19	-21	-20,57
	p à t_2	-3,018	-3,000	-2,874	-19,07	-20,93	-19,88
	dp	-0,059	-0,005	0,176	-0,876	0,066	0,695
	Bruit	0,0128	0,0162	0,0132	0,054	0,053	0,053
f_r	df_r à t_1	-0,046	-0,045	-0,043	-0,15	-0,15	-0,15
	df_r à t_2	-3,780	-3,769	-3,818	-0,38	-0,39	-0,39
	df_r	-3,733	-3,724	-3,776	-0,228	-0,235	-0,237
	Bruit (mHz)	10,4	9,9	10,2	0,51	0,47	0,52

TAB. 2.3 – Valeurs des variations de fréquence de résonance et de pente de phase au cours de deux expériences $Ex1$ et $Ex2$

2.6.3 Comparaison

La variation de fréquence issue de la régression sur les 8 points Gain-Phase du spectre et la variation issue du suivi de la phase sont représentées figure.2.11. La courbe df_phi est la courbe issue du calcul sur la phase, df_fitA est la courbe issue de la régression effectuée sur les points d'amplitude et df_fitB est la courbe issue de la régression effectuée sur les points de phase.

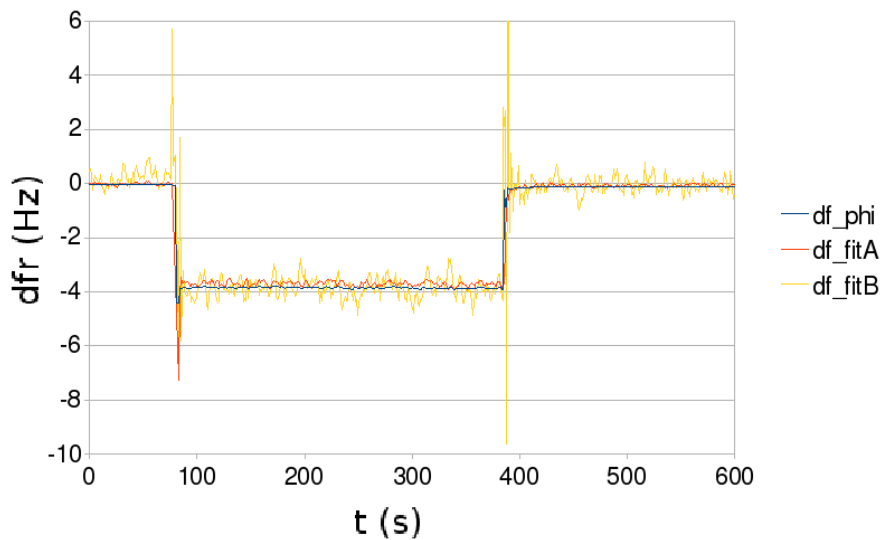


FIG. 2.11 – Comparaison des résultats obtenus par régression de l'amplitude et de phase, et par le suivi de phase à fréquence fixe

Les trois courbes sont confondues, la détermination de la variation de fréquence à partir de la variation de phase est alors correcte. Il est à noter la différence des bruits de mesures obtenus suivant les méthodes utilisées (tableau.2.4). La confrontation entre la méthode par régression et par suivi de phase à fréquence fixe a donc montré que la détermination de la variation de fréquence de résonance par suivi de phase était une méthode permettant d'estimer de façon précise les variations de fréquence de résonance en limitant le bruit de mesure.

TAB. 2.4 – Bruit sur la mesure de fréquence

	df_phi	df_fitA	df_fitB
dfr	-3,724	-3,713	-3,982
Bruit (Hz)	0,0099	0,0474	0,3036

2.7 Conclusion

Ce chapitre a pour ambition de déterminer les structures utilisées, les principes de détection et les techniques de traitement de données. Les extractions de valeurs de fréquence de résonance ayant été calculées à partir de différentes méthodes et débouchant sur les mêmes résultats permettent de s'assurer d'avoir les bonnes valeurs. Les résultats provenant du calcul à partir de la phase à fréquence fixe permettent néanmoins d'atteindre des bruits de mesures plus bas et des vitesses d'exécution de programme plus rapides.

Chapitre 3

Détections de vapeurs à l'aide de zéolithes

Dans ce chapitre, les micropoutres vont être utilisées en mode dynamique et recouvertes de couches sensibles à base de zéolithes. Ces capteurs vont servir à détecter différentes vapeurs. La caractérisation de ces systèmes va permettre d'évaluer le gain éventuel en sensibilité et en sélectivité par rapport à d'autres types de couches sensibles comme les polymères par exemple.

3.1 Zéolithes

Les zéolithes sont des minéraux microporeux cristallins, faits d'atomes de silicium, d'aluminium et d'oxygène. Le nom de la zéolithe provient du mot Grec *zeo* voulant dire bouillir et *lithos*, pierre.

3.1.1 Matériaux poreux

Voici les différents classements de matériaux poreux :

- Macroporeux pour des pores de diamètre supérieur à $50nm$;
- Mésoporeux pour des pores de diamètre compris entre $2nm$ et $50nm$;
- Microporeux pour des pores de diamètre inférieur à $2nm$.

3.1.2 Structures et propriétés des zéolithes

Les zéolithes sont des matériaux microporeux et donc présentent des pores de diamètres inférieurs à $2nm$. Les charbons actifs sont une autre forme de microporeux. L'existence de pores de cette taille permet à ces composés de se comporter comme une passoire moléculaire (molecular sieve [58]). Ses éléments constitutifs comptant parmi les plus abondants sur terre, la production de zéolithes synthétiques est quasi illimitée. Une de ses propriétés minéralogiques

est la proportion de moles de silicium par rapport à l'aluminium. Cette proportion fixe le type de zéolithe avec par exemple :

- Zéolithe A (LTA) Si/Al=1 ;
- Zéolithe Y (FAU) Si/Al=12/5 ;
- Silicalite Si>>Al.

Les zéolithes se trouvent sous 40 formes naturelles différentes. Depuis quelques dizaines d'années plus de 200 formes synthétiques ont été créées. Les propriétés caractéristiques d'une espèce de zéolithe sont :

- la minéralogie : la composition chimique ;
- la taille de pores ;
- l'aire de surface spécifique (BET) : exprimée en $m^2.g^{-1}$ qui est relatif à la porosité ;
- la perméabilité : exprimée en m/s.
- la polarité : la proportion Si/Al détermine la polarité du matériau, de ce fait la zéolithe A est plus polaire que la zéolithe Y qui est elle même plus polaire que la silicalite.

Les proportions de silicium et d'aluminium dans les zéolithes déterminent la configuration du réseau cristallin. La figure.3.1 montre le réseau cristallin de 3 différentes zéolithes avec différentes conformations de pores et de canaux à l'échelle nanométrique.

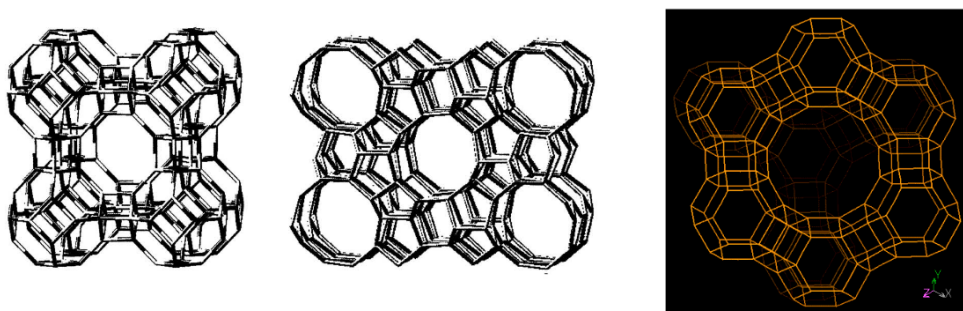


FIG. 3.1 – La structure des zéolithes A, silicalite [59] et Faujasite [60]

3.1.3 Domaines d'utilisation

Les applications des zéolithes sont diverses et variées. Ainsi on peut citer des utilisations dans les domaines :

- de la pétrochimie : à des fins de craquage de molécules pour obtenir une bonne qualité de carburants ;
- de l'agriculture (bétail et culture) ;
- du médical : complément alimentaire contre la fièvre vitulaire des bovidés, ou encore accélérateur de cicatrisation de plaies ouvertes (blessures par armes) le produit commercialisé

sous le nom de Quikclot est utilisé par les forces armées américaines et par les services de police ;

- de la voirie : l'apport de zéolithe dans la préparation de l'asphalte permet de garder un bon taux d'humidité et ainsi d'abaisser la température de chauffe de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ réduisant de ce fait l'énergie nécessaire. Nom commercial AsphaMin ;
- du bâtiment : utilisation pour la fabrication des ciments, largement utilisé en Chine ;
- des produits d'entretiens : les lessives contiennent des zéolithes pour leur pouvoir séquestrant, c'est ainsi environ 20 à 30% du marché mondial des zéolithes. On trouve aussi des zéolithes dans les litières pour animaux afin de retenir les odeurs.

Pour toutes ces applications, les zéolithes ont un rôle de couches fonctionnelles ou de couches auxiliaires [61] fig.3.2.

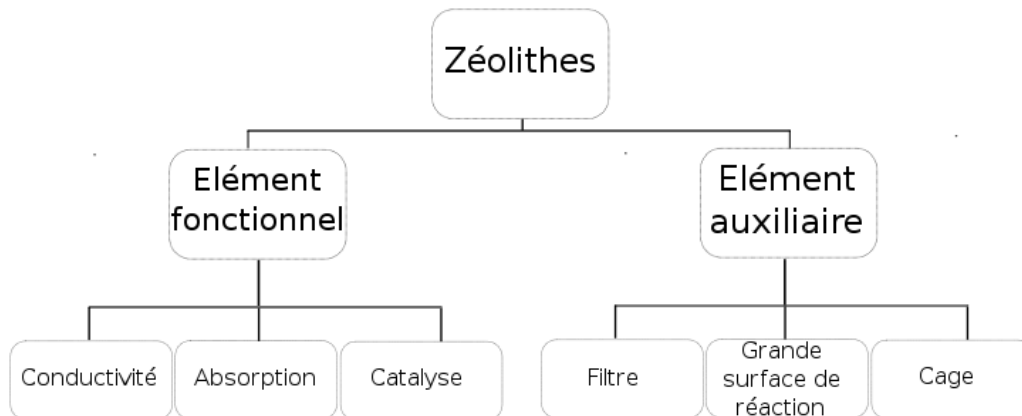


FIG. 3.2 – Différentes fonctions des zéolithes [61]

3.1.3.1 Éléments auxiliaires

Il existe 3 types d'utilisation des zéolithes en tant qu'éléments auxiliaires dans la détection de gaz :

- couche filtrante (soit catalytique ou par tri de taille) pour augmenter la sélectivité de film sensible.
- augmenter les surfaces de réactions grâce à l'importante surface spécifique des zéolithes
- encapsulation de molécules, par exemple dans les supercages de la Faujasite (ex : $(\text{Ru}^{2+}(\text{bpy}))_3$) 2-(hydroxyméthyl)anthraquinone)

3.1.3.2 Eléments fonctionnels

Les zéolithes comme éléments fonctionnels : il existe trois propriétés mises en avant pour l'utilisation en tant que couche fonctionnelle :

- Conductivité ionique : Dû à l'importance du gap des bandes d'énergie des zéolithes (de plusieurs eV), il n'y a que peu de conduction électrique en général. Par contre on peut y rencontrer des conduction d'ions passant d'un site à un autre.

Les interactions avec le fluide environnant peut alors causer des changements dans la conductivité ionique. Les capteurs utilisant cet effet pour une détection directe favorise soit les interactions dans le volume entier soit aux interfaces.

- Activité catalytique : Les zéolithes ont un bon potentiel pour la catalyse hétérogène, en particulier celles riches en silicium. Un catalyseur hétérogène permet la fixation de réactifs sur une surface afin de les exacerber.
- Absorption : Associées à des résonateurs à quartz (QCM), des micropoutres ou des dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW) l'absorption de composés induit une modification de la masse des capteurs et donc de ses propriétés mécaniques.

3.1.4 Zéolithes utilisées

Les micropoutres ont été recouvertes de zéolithe et ont ensuite été soumises à des vapeurs. Les zéolithes utilisées au laboratoire IMS ont été synthétisées et déposées à l'INA (Institut de Nanosciences en Aragon) de Saragosse. Il existe différents types de dépôt (Opale, Covalent, Microdrop...) qui permettent chacun d'obtenir des épaisseurs et des organisations différentes de cristaux. Les zéolithes ainsi déposées sont de type Silicalite, Zéolithe A et Zéolithe Y.

La figure.3.3 présente les images prises au microscope à balayage électronique (MEB) d'une micropoutre couverte de zéolithe A. La zéolithe A ici déposée de façon covalente consiste en un dépôt de grains de zéolithe ayant la forme de cube de $2\mu m$ de coté. Le dépôt n'est pas très homogène et forme globalement moins d'une monocouche en surface.

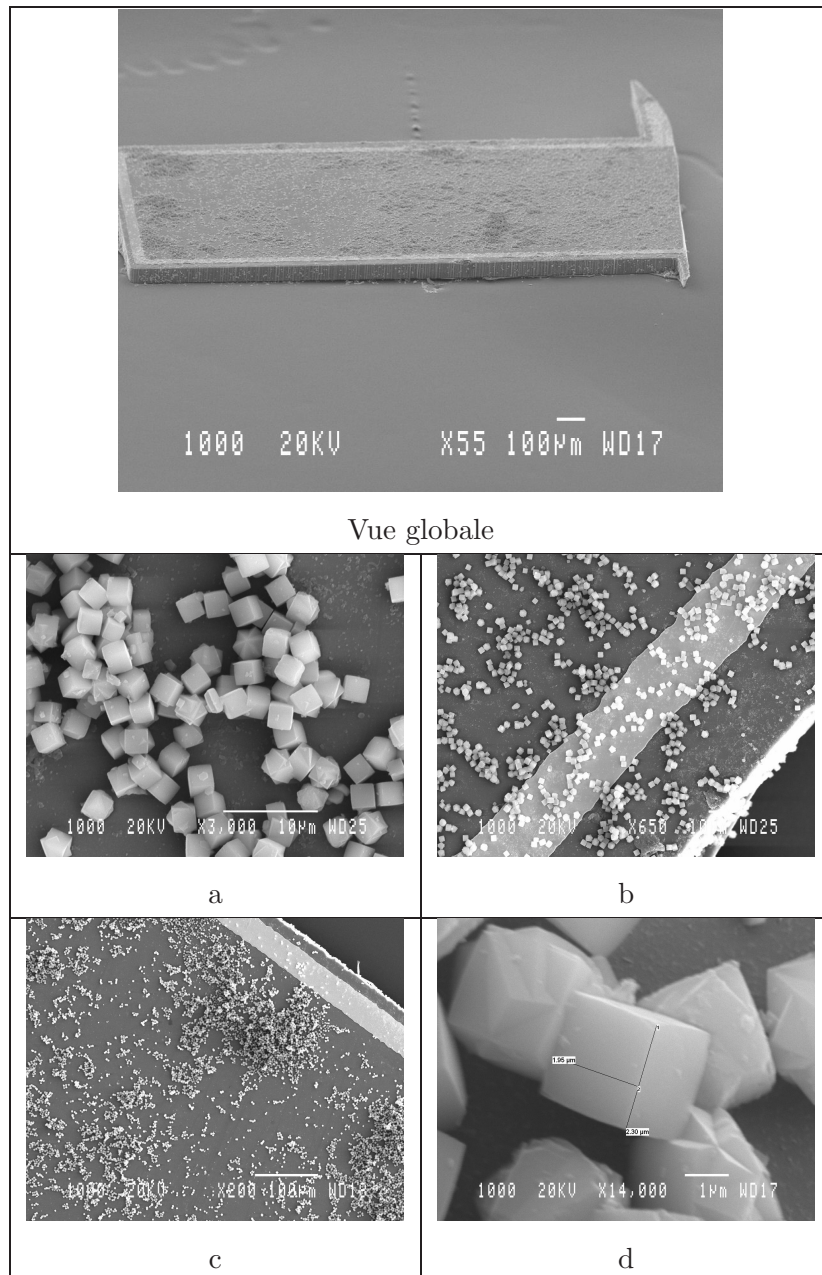


FIG. 3.3 – Images prises au MEB de la zéolithe A Covalente, Vue globale) Vue de la poutre de 2mm de longueur, a) Zoom sur la surface avec une échelle de 10µm, b) Piste d'or d'environ 30µm de large longeant le bord de la poutre, c) Dispersion des cubes sur la surface, d) Mesure des dimensions des cubes

La zéolithe A déposée de façon opale, figure.3.4, donne des épaisseurs de dépôt supérieures à 10µm, la surface montre des aspérités de l'ordre de 100nm. L'imagerie des surfaces nécessite la destruction des puces. En effet pour passer au MEB, la poutre doit être cassée et placée sur un support. Pour cette raison, les autres types de zéolithe, dont la puce ne disposait pas de poutre

pouvant être sacrifiée, n'ont pas été imagés.

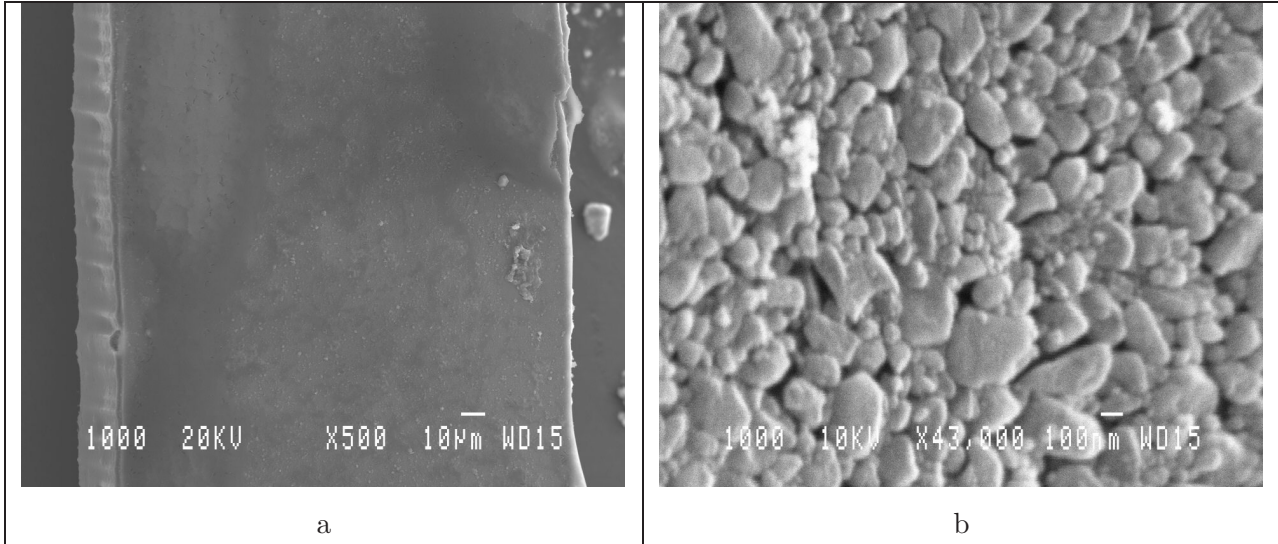


FIG. 3.4 – Images prises au MEB de la zéolithe A Opale, a) Vue de la poutre de $200\mu\text{m}$ en largeur b) Zoom sur la surface avec une échelle de 100nm .

Les tailles de pore pour la zéolithe A, zéolithe Y et silicalite sont respectivement approximativement de $4,4\text{\AA}$, $7,4\text{\AA}$, et $5,5\text{\AA}$.

3.2 Espèces cibles

Les espèces cibles visées ici sont des composés organiques volatils (COV) et l'humidité.

3.2.1 Définitions thermodynamiques

L'une des caractéristiques principales des COV est leur tendance à se vaporiser dans l'atmosphère. Cela fait intervenir les notions de pressions partielles et de pression de vapeur saturante. (Le terme tension est aussi utilisé à la place de pression.)

- Pression atmosphérique P_{atm} : c'est la pression de l'atmosphère, résultant de toutes les espèces chimiques présentes dans le volume, elle se mesure en *bar* ou en *Pa*. Cette valeur varie très peu au cours du temps.
- La pression de vapeur saturante $P_{sat}(T)$: est une grandeur caractéristique dépendant de la température indiquant le seuil de pression à partir de laquelle l'élément se condense. Passé ce seuil il y a en fait saturation de vapeur.
- La pression partielle de vapeur P_{prt} : est la pression d'un constituant du système si celui-ci disposait seul de tout l'espace.

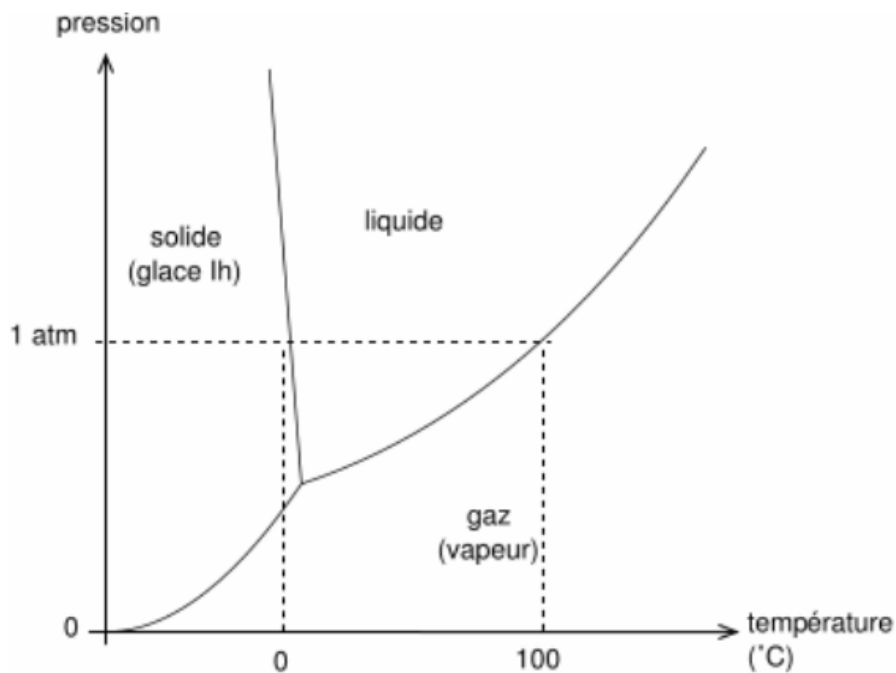


FIG. 3.5 – Diagramme de phase de l'eau

Le diagramme de phase présenté figure.3.5 représente l'exemple de l'eau. Le diagramme de phase est une représentation des états physiques d'un composé en fonction de la température et de la pression. La frontière entre la phase liquide et la phase vapeur représente en fait les couples de points de pression de vapeur saturante. L'état d'un composé dépend alors de sa pression de vapeur partielle par rapport à sa pression de vapeur saturante à température donnée et de la pression atmosphérique. Les différents états peuvent être résumés comme ceci :

- $P_{sat}(T) > P_{amb}$: ébullition, vaporisation ;
- $P_{sat}(T) = P_{amb}$: limite d'ébullition ;
- $P_{amb} > P_{sat}(T) > P_{prt}$: évaporation ;
- $P_{sat}(T) = P_{prt}$: équilibre ;
- $P_{prt} > P_{sat}(T)$: liquéfaction ;

Ces principales définitions vont permettre de définir les COV

3.2.2 Composés Organiques Volatils COV

Les composés organiques volatils (COV) sont des composés chimiques présentant une pression de vapeur saturante relativement élevée (sous conditions normales de température et de pression) de sorte qu'ils se vaporisent de façon non négligeable dans l'atmosphère. Les molécules carbonées telles que les aldéhydes, cétones et hydrocarbures sont des COV. La figure.3.6 montre un exemple de composés volatils.

$$P_{amb} > P_{sat}(T) > P_{prt} \quad (3.1)$$

En Europe, la Directive du Conseil N° 1999/13/CE du 11 mars 1999 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations, définit les COV comme des produits chimiques organiques (composés carbonés) dont la pression de vapeur saturante est au-dessus de $10Pa$ à $20^\circ C$.

Les COV peuvent être classés en plusieurs familles :

- Les aliphatiques (heptane, hexane, pentane, ...)
- Les aromatiques (benzène, toluène, éthylbenzène et xylène appelés aussi famille des BTEX)
- Les alcools (éthanol, méthanol, butanol, IPA : alcool isopropanol ...)
- Les cétones (acétone, méthyléthylcétone, cyclohexanone...)
- Les esters (acétates d'éthyle, de butyle, d'isopropyle...)
- Les chlorés (perchloréthylène, trichloréthylène, dichlorométhane)
- Les composés azotés (amines, nitriles...)
- Les composés soufrés (mercaptans, diméthylsulfure...)
- Les éthers (1,4-Dioxane)
- Les aldéhydes (formaldéhyde)

L'une des caractéristiques des COV est aussi leur densité par rapport à l'air. Cette valeur permet de savoir si les vapeurs auront tendance à se mêler à l'air ou à retomber vers le sol. Elle se calcule de la façon suivante :

$$d = \frac{M_C}{M_A} \quad (3.2)$$

avec M_C la masse molaire du composé étudié et M_A la masse molaire de l'air (80% d'azote et 20% de dioxygène, $M_A=28,8g/mol$). Si cette densité approche 1 les vapeurs auront tendance à se mêler à l'air. Si la densité est inférieure à 1 les vapeurs auront tendance à monter dans l'atmosphère. Si les vapeurs ont une densité supérieure à 1, elles se dirigeront vers le sol.

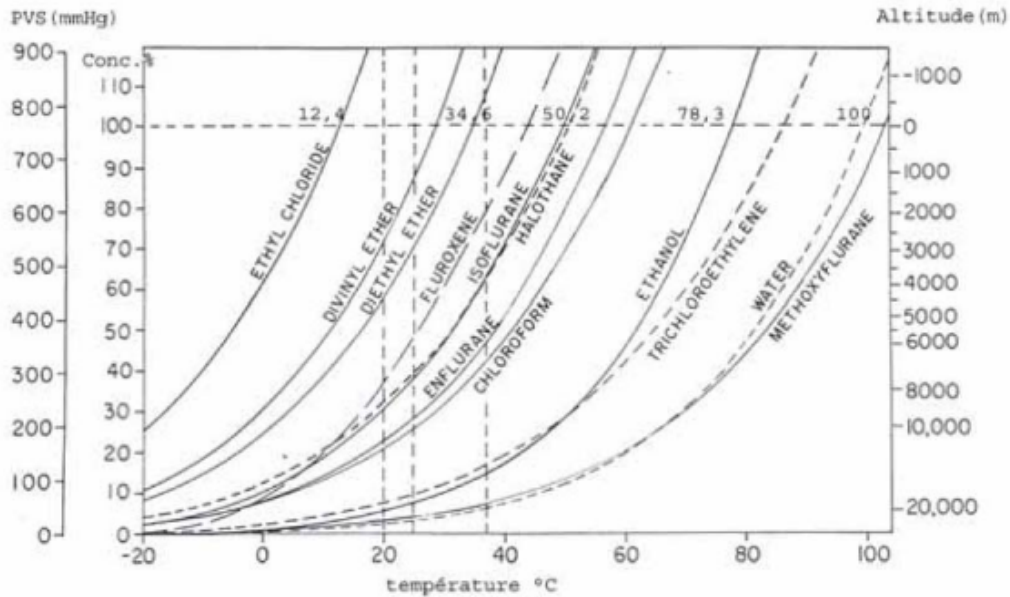


FIG. 3.6 – Pressions de vapeurs saturantes en fonction de la température pour l'eau, l'éthanol et divers composés. Les lignes pointillées verticales représentent les températures de 20, 25 et 37 °C. L'échelle de droite représente les points d'ébullition suivant l'altitude. A gauche, les unités sont indiquées en *mmHg* et en concentration. (D'après Rodgers et Hill). $1\text{mmHg} = 133,322\text{ Pa}$.

3.3 Génération des vapeurs

3.3.1 Banc de génération de vapeur

Au laboratoire IMS, la génération des vapeurs est assurée par un équipement fabriqué par la société Calibrage (figure.3.7). Cet équipement est composé d'une partie basée sur un four assurant la génération d'une vapeur à concentration donnée et à débit donné, d'un étage de dilution afin de pouvoir ajuster la concentration de la vapeur dans un gaz porteur (l'azote généralement) puis d'un étage de régulation de débit. Le four assurant la génération de la vapeur chauffe un cylindre rempli du polluant désiré (éthanol ou toluène) en phase liquide qui est balayé par un flux d'azote à débit fixe. On obtient ainsi un gaz à débit fixe dont la concentration en polluant est fixée et dépend de la température du four. La concentration ainsi générée est certifiée par le fabricant à une température donnée et correspond donc à la concentration maximale qu'il est possible de générer. 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 maîtrisée.

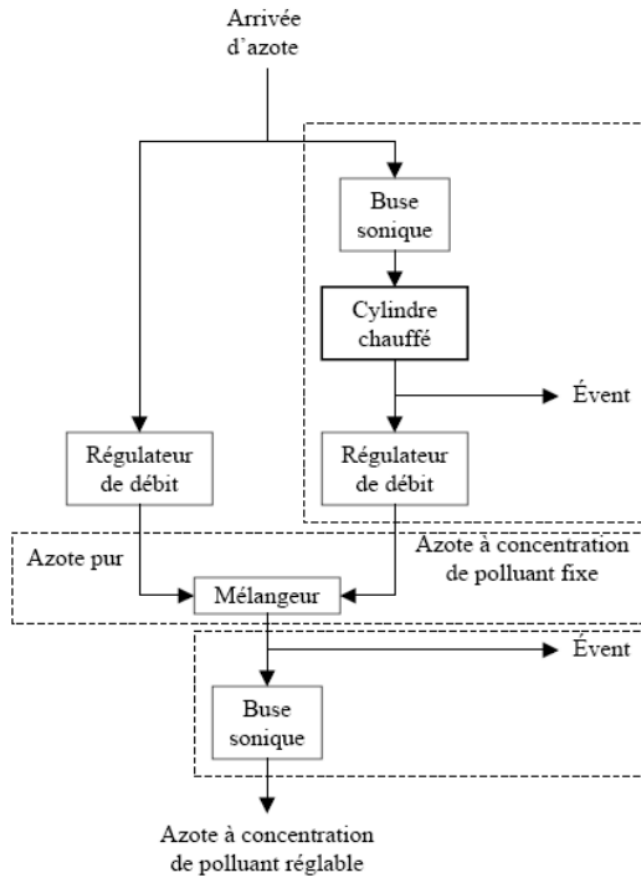


FIG. 3.7 – Schéma du générateur de vapeur.

3.3.2 Conversion de $g.m^{-3}$ en ppm

L'unité ppm signifie une partie par million. Si ce sont des ppm molaires alors il y a 1 molécule polluante parmi un total d'un million de molécules. Si ce sont des ppm massiques alors il y a 1g de composé parmi un total d'une tonne de composés. Dans la suite, nous parlerons toujours de ppm molaires. Pour faire la conversion de la concentration C_g vers les ppm molaires, il faut calculer le rapport entre n_g le nombre de mole de composé et n_{total} le nombre total de mole contenu dans $V_{total} = 1m^3$ avec V_M le volume molaire, et M_g la masse molaire du gaz.

$$C_g(ppm)10^{-6} = \frac{n_g}{n_{total}} = \frac{C_g}{M_g} \frac{V_M}{V_{total}} = \frac{C_g V_M}{M_g} \quad (3.3)$$

En réalisant les même calculs pour l'éthanol, le toluène et l'eau, qui ont une masse molaire respective de $46,06g.mol^{-1}$, $92,14g.mol^{-1}$ et $18g.mol^{-1}$, $1g.m^{-3}$ correspond respectivement à $470ppm$, $260ppm$ et $1335ppm$.

3.3.3 Ajustement des concentrations

Les vapeurs utilisées mélangées en faible quantité à de l'azote sont celles d'eau, de toluène et d'éthanol. Les différences essentielles entre ces 3 molécules sont :

- la polarité ;
- la taille de la molécule ;
- la masse molaire ;
- la pression de vapeur saturante en fonction de la température.

Les deux premières caractéristiques vont intervenir dans l'affinité entre le composé et la zéolithe. En effet une molécule polaire s'adsorbera (en surface) plus facilement sur une surface polaire, et inversement. Puis, plus une molécule est petite par rapport à la taille des pores de la zéolithe, plus elle pourra a priori s'absorber facilement. Les tailles des molécules d'eau, de toluène et d'éthanol sont respectivement, et approximativement, $0,95\text{\AA}$, 6\AA et $4,5\text{\AA}$.

Les micropoutres utilisées lors de ces expériences sont nommées de la façon suivante, (les points intercardinaux tels que NO ou NE permettent juste de renseigner la position de la poutre par rapport à la puce) :

- Zacono (ZA pour Zeolite A, CO pour Covalent, NO pour Nord Ouest) ;
- Zyopne (ZY pour Zeolite Y, OP pour Opale, NE pour Nord Est) ;
- Silicalite ;

Les différentes poutres utilisées sont listées dans le tableau.3.1. Ce tableau donne les noms des poutres, les types de dimension (cf Chapitre 2 figure.2.2) ainsi que les fréquences de résonance mesurées dans l'air.

TAB. 3.1 – Recensement des micropoutres recouvertes de zéolithes

Noms	Code de dimensions	f_r (Hz)
Zacono	60E4	4958
Zaopse	60B4	4937
Zyopse	20B4	1611,5
Silicalite	60B5	3200,5
Zyopne	20B3	2474
Zacone	60B2	18595

Le tableau.3.2 ci-dessous référence les expériences de détection présentées dans la suite de ce chapitre. Il recense donc :

- le type d'expérience (séquences A,B,C ou échelons Be et Ce);
- la température de l'évaporateur nécessaire à la formation de vapeur dans les concentrations voulues ;
- le composé utilisé (eau, toluène et éthanol);
- les numéros des expériences ;
- les noms des zéolithes utilisées ;
- la fréquence de résonance des micropoutres mesurée dans l'azote.

TAB. 3.2 – Recensement des expériences

Nom	f_r (Hz)	H_2O 90 ° C	Toluene 80 ° C	Ethanol 60 ° C	Toluene 80 ° C	Ethanol 60 ° C
Zacono	4958	A1	B1	C1	Be1	Ce1
Zaopse	4937	A2	B2	C2	Be2	Ce2
Zyopse	1611,5	A3	B3	C3	Be3	Ce3
Silicalite	3200,5	A4	B4	C4	Be4	Ce4
Zyopne	2474	A5	B5	C5		
Zacone	18595	A6	B6	C6		

Les différences entre une expérience séquence, et une expérience échelon sont le nombre de paliers et la durée des paliers. En effet l'appareil permettant de générer les vapeurs peut être programmé au maximum pour une durée de 8h20min soit 10 paliers de 50min. Lors d'une séquence l'intérêt est de mesurer les variations de fréquence de résonance des capteurs soumis à 4 variations de concentration. Cette expérience permet de mesurer la linéarité des réponses des capteurs par rapport à la variation de concentration considérée. Toutefois les régimes permanents n'ont parfois pas le temps de s'établir. Les expériences échelons permettent de soumettre les capteurs à une seule variation de concentration et permettre au régime permanent de s'établir.

Une précaution est prise pour toutes les mesures, les micropoutres recouvertes de zéolithes sont introduites dans la cellule de mesure la veille sous un flux de gaz correspondant à la concentration du palier initial. Cette précaution permet à la zéolithe d'avoir le temps de désorber et de pouvoir commencer la mesure dans un état le plus stable possible.

3.4 Détections de vapeurs

Les résultats des expériences sont présentés ci-après sous forme de courbes obtenues ainsi que de relevé de variations de fréquence de résonance. L'exploitation de toutes ces mesures sera faite lors du paragraphe.3.5.

3.4.1 Détection de vapeur d'eau

Les micropoutres sont soumises aux séquences de concentration de vapeur d'eau. Le gaz vecteur utilisé est un gaz neutre, le diazote. L'appareil de génération de vapeur permet d'ajuster la quantité de vapeur d'eau apportée au gaz vecteur. De cette façon, un mélange d'azote et de vapeur d'eau est délivré.

Lorsqu'il est question de vapeur d'eau et donc d'humidité, il est intéressant de préciser la valeur en humidité relative. La pression de vapeur partielle se calcule de cette manière :

$$P_{prt} = \frac{C_g RT}{M} \quad (3.4)$$

Où P_{prt} est la pression partielle de vapeur (en Pascal), C_g l'humidité absolue en ($g.m^{-3}$), R est la constante du gaz parfait $8,31447 (J.K^{-1}.mol^{-1})$, T la température du système (K), M la masse molaire de l'élément ($g.mol^{-1}$). Pour trouver l'humidité relative, il suffit de faire le rapport entre la pression partielle et la pression de vapeur saturante du composé à la température donnée :

$$HR(\%) = \frac{P_{prt}}{P_{sat}(T)} 100 \quad (3.5)$$

Le Tableau.3.3 montre la concordance entre dC_g (la variation de concentration en vapeur d'eau), dP_{prt} (la variation de pression partielle) et $dHR(\%)$ (la variation d'humidité relative).

TAB. 3.3 – Concordance entre concentration de vapeur d'eau et humidité relative

$dC_g (mg/m^3)$	$dP_{prt}(Pa)$	$dHR (\%)$
250	34,64	1,09
750	103,92	3,27
1750	242,49	7,64
3750	519,62	16,39

La séquence de paliers de concentration est détaillée dans le tableau.3.4. Chaque palier dure 50 minutes. La sélection de la concentration du palier initial n'est pas vraiment arbitraire, elle permet une utilisation du générateur dans un domaine où le débit a été étudié et ne varie pas de plus de $5ccm$ lors des changements de concentrations. La Figure.3.8 trace les réponses obtenues en soumettant les micropoutres aux séquences de concentrations.

TAB. 3.4 – Séquence de concentration de vapeurs d'eau

N° Pallier	1	2	3	4	5	6	7	8
$C_g (mg/m^3)$	500	750	500	1250	500	2250	500	4250

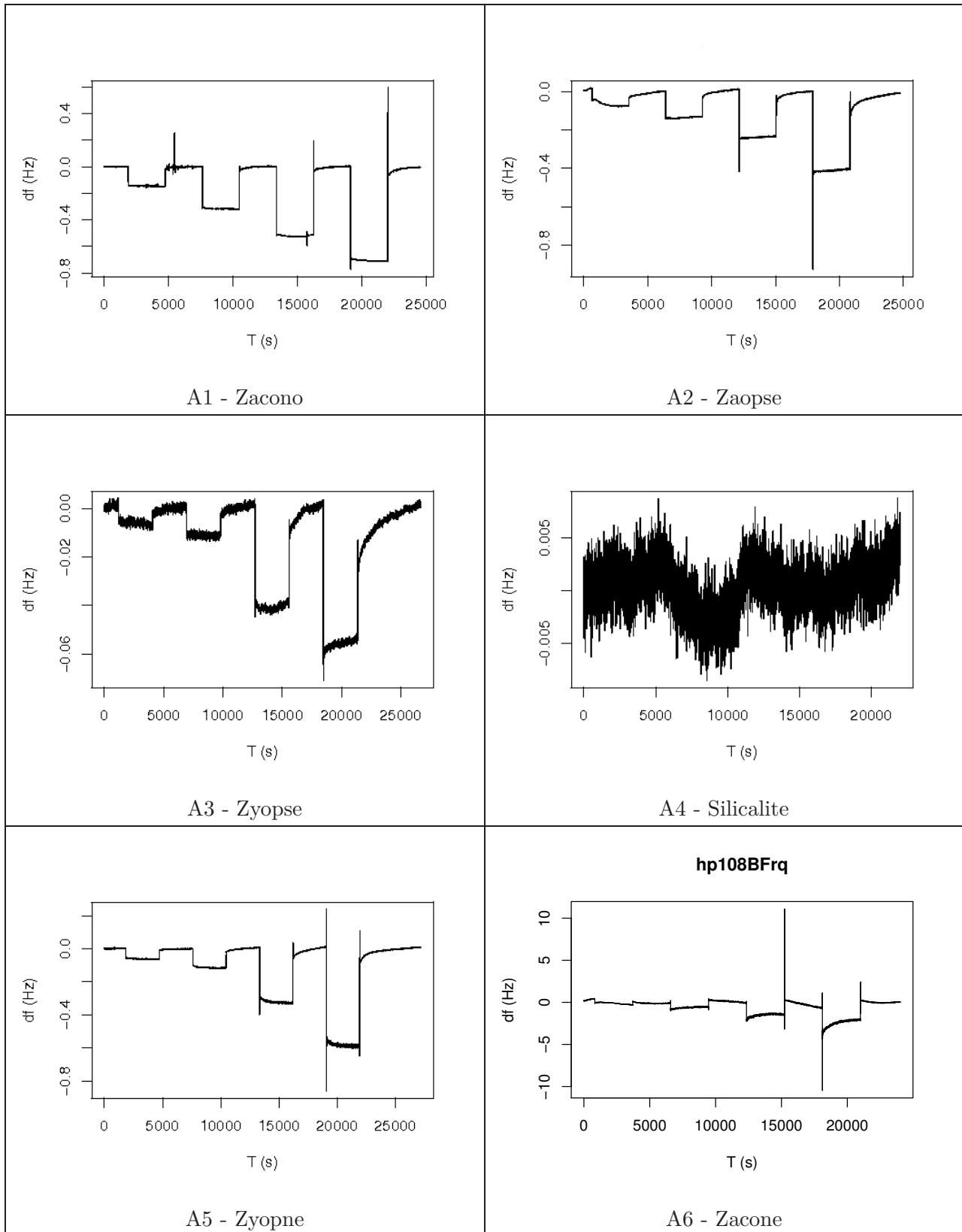


FIG. 3.8 – Réponses obtenues pour les séquences de vapeurs d'eau (dérive soustraite)

Les réponses des capteurs sont quasiment instantanées. Le régime permanent est assez vite obtenu en général sauf pour A6 Zacone. La silicalite n'a donné aucune réponse. Les variations de fréquence sont résumées dans le Tableau.3.5 ci-dessous :

TAB. 3.5 – Extraction des variations de fréquence de résonance des micropoutres soumises aux variations de concentrations d'eau

df_r (Hz)	dCg	dCg	dCg	dCg
H_2O	250 mg/m^3	750 mg/m^3	1750 mg/m^3	3750 mg/m^3
A1	-0,1509	-0,323	-0,5159	-0,7095
A2	-0,1257	-0,1377	-0,2152	-0,3844
A3	-0,0103	-0,0131	-0,0395	-0,0506
A4	X	X	X	X
A5	-0,0692	-0,1127	-0,3331	-0,6039
A6	-0,48207	-0,78775	-2,13265	-3,2605

Les expériences A1 et A6 ont permis de relever les plus grandes variations de fréquence de résonance.

3.4.2 Détection de vapeurs de toluène

Cette partie détaille les séquences de concentrations envoyées aux micropoutres ainsi que les échelons permettant d'avoir une idée du régime permanent et du temps nécessaire à son établissement.

3.4.2.1 Séquences

Le tableau.3.6 détaille la séquence de paliers de concentration de toluène envoyée aux micropoutres. Chaque palier dure 50 minutes.

TAB. 3.6 – Variations de concentration de toluène

N° Palier	1	2	3	4	5	6	7	8
Cg (mg/m^3)	250	500	250	1000	250	2000	250	4000

La figure.3.9 trace les réponses obtenues en soumettant les micropoutres recouvertes de zéolithes aux vapeurs de toluène.

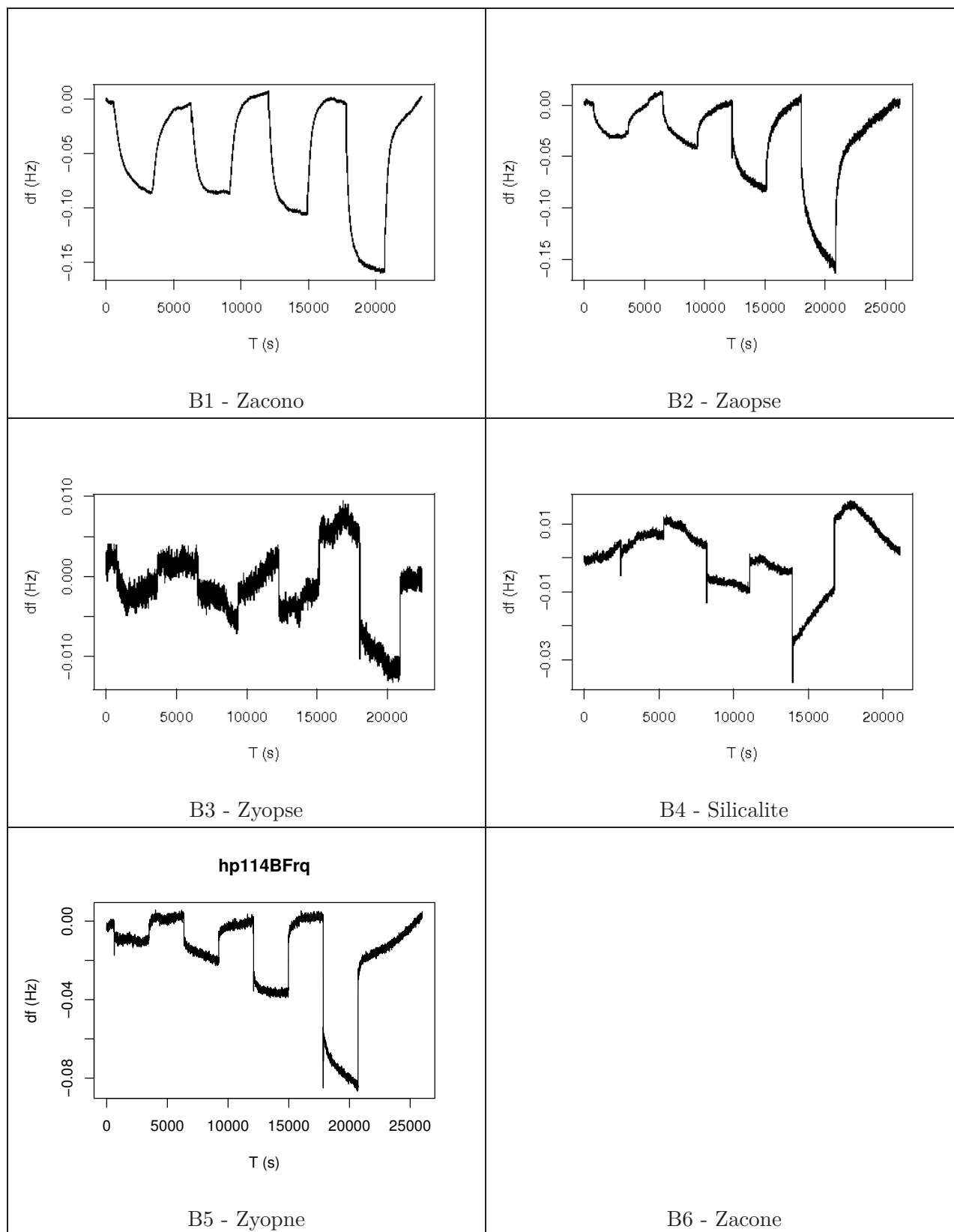


FIG. 3.9 – Réponses obtenues pour les séquences de vapeurs de toluène (dérive soustraite)

Dans cette série d'expériences, le régime permanent n'est pas obtenu pour toutes les réponses. Afin de déterminer le régime permanent et la constante de temps, une expérience échelon est nécessaire. Les résultats de cette série sont récapitulés dans le tableau.3.7 ci-dessous. Les plus grandes variations de fréquence sont obtenues lors de l'expérience B2 ainsi que B1 correspondant respectivement à Zaopse et Zacono.

TAB. 3.7 – Extraction des variations de fréquence de résonance des micropoutres soumises aux variations de concentrations de toluène

Toluène df_r (Hz)	dCg 250 mg/m^3	dCg 750 mg/m^3	dCg 1750 mg/m^3	dCg 3750 mg/m^3
B1	-0,0833	-0,0831	-0,1118	-0,1529
B2	-0,0267	-0,0531	-0,0848	-0,1687
B3	-0,0024	-0,0034	-0,00526	-0,00992
B4	X	-0,00401	-0,00749	-0,02038
B5	-0,0061	-0,021	-0,0339	-0,0865

3.4.2.2 Echelons

Les échelons de la Figure.3.10 permettent d'estimer la durée nécessaire à l'établissement du régime permanent. Les valeurs de variation de fréquence de résonance relevées sont reportées dans le tableau.3.10.

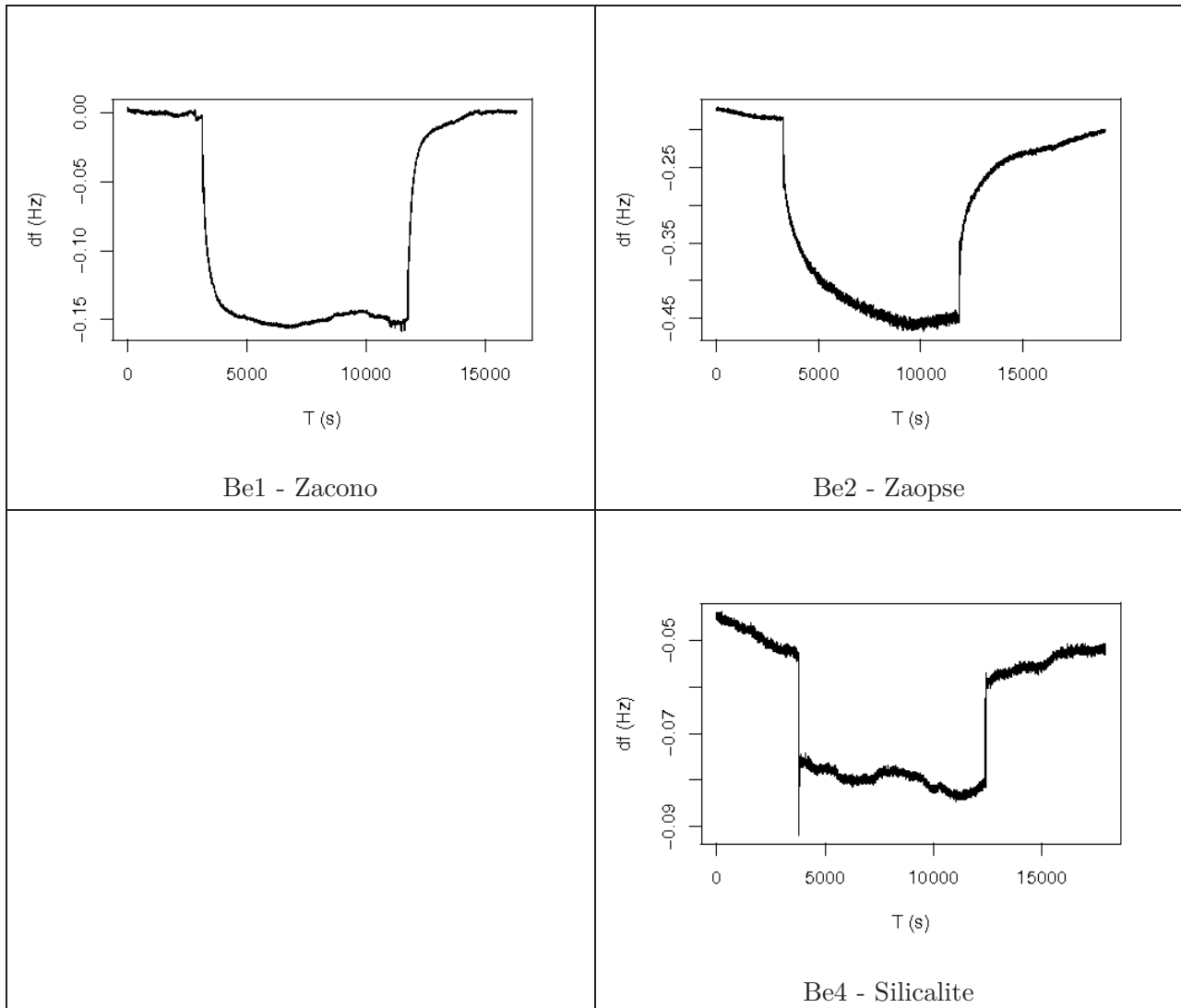


FIG. 3.10 – Réponses obtenues pour les échelons de vapeurs de toluène dont la ligne de base est mise à plat

3.4.3 Détection de vapeurs d'éthanol

3.4.3.1 Séquences

La séquence de concentration soumise aux capteurs est reportée dans le tableau.3.8. Les détections d'éthanol effectuées sont reportés figure.3.11. Pour l'expérience C4, seule la variation de concentration de $3750\text{mg}/\text{m}^3$ a été tracée.

TAB. 3.8 – Variations de concentration d'éthanol

N° Palier	1	2	3	4	5	6	7	8
C_g (mg/m^3)	250	500	250	1000	250	2000	250	4000

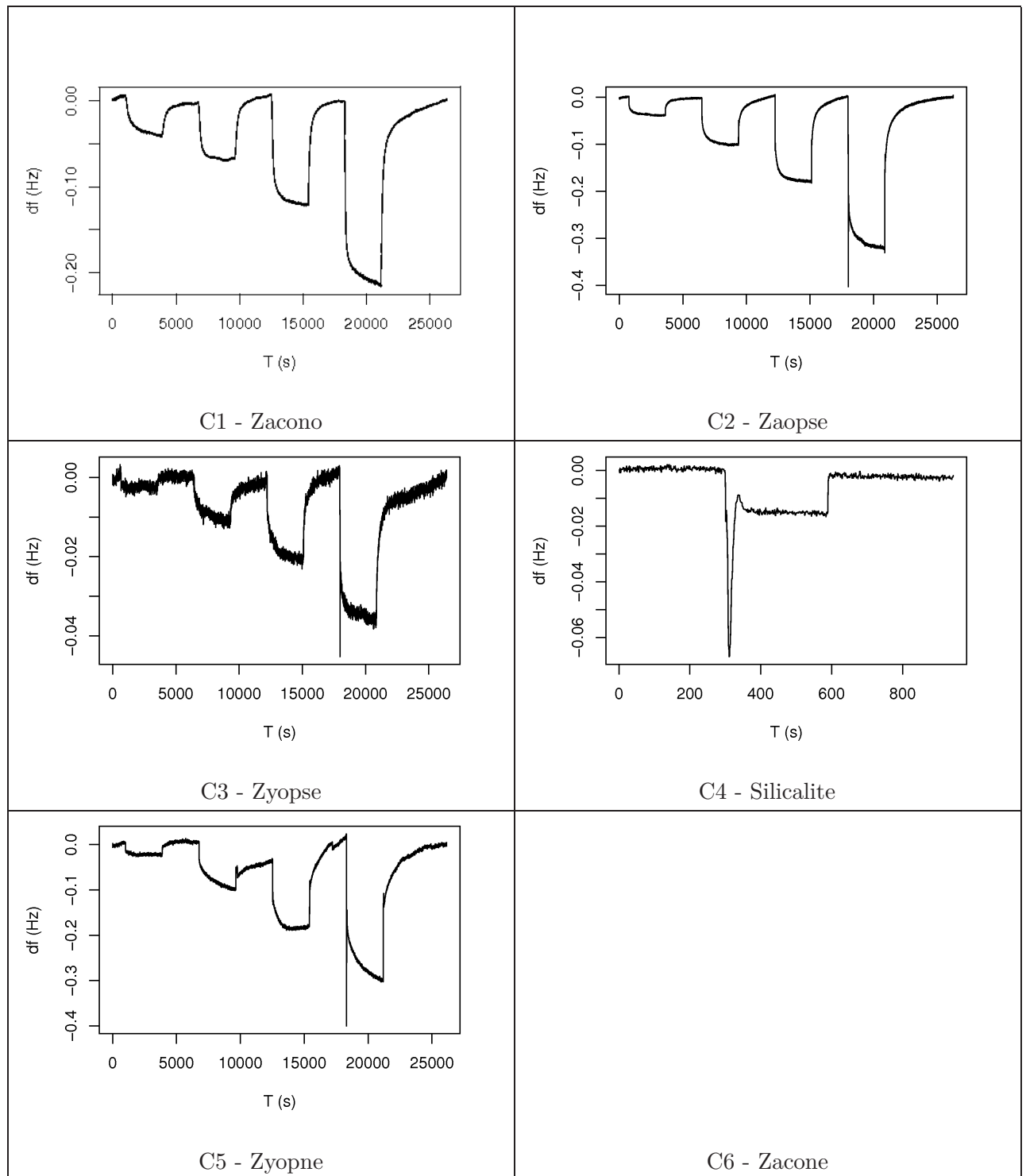


FIG. 3.11 – Réponses obtenues pour les séquences de vapeurs d'éthanol (dérive soustraite)

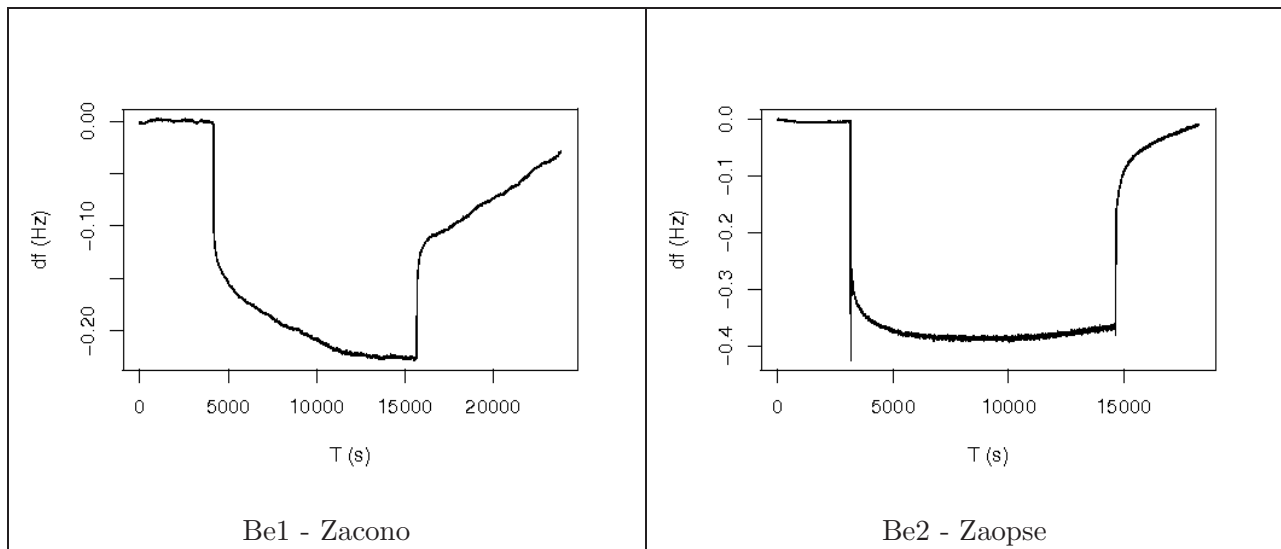
Sous éthanol, les expériences C1 et C2 ont présenté les plus grandes variations de fréquence de résonance.

TAB. 3.9 – Extraction des variations de fréquence de résonance des micropoutres soumises aux variations de concentrations d'éthanol

df_r (Hz)Ethanol	dCg 250 mg/m ³	dCg 750 mg/m ³	dCg 1750 mg/m ³	dCg 3750 mg/m ³
C1	-0,0462	-0,0655	-0,1278	-0,2151
C2	-0,0393	-0,0974	-0,1878	-0,3202
C3	-0,004	-0,0116	-0,0205	-0,0384
C4	X	X	X	-0,02
C5	-0,0277	-0,1043	-0,1398	-0,3237
C6				

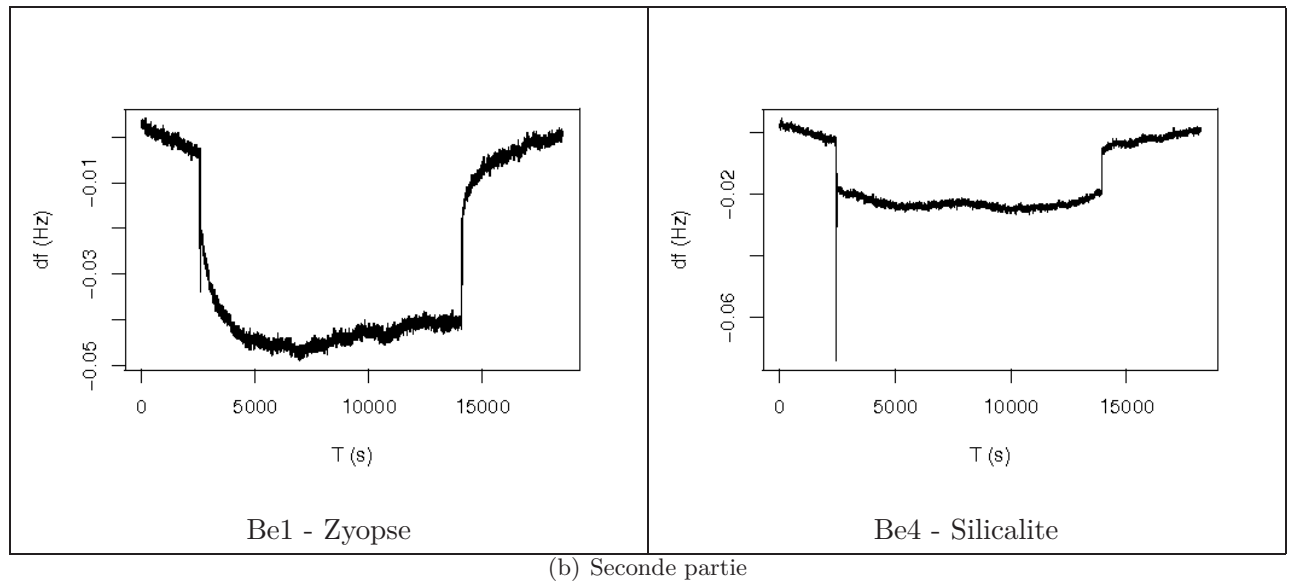
3.4.3.2 Echelons

La figure.3.12 présente les résultats obtenus lors des expériences de type échelons. Dans le tableau.3.10, l'extraction des données des courbes pour les échelons d'éthanol est comparée à celle de toluène. Les temps de réponse mesurés à partir des expériences sont reportés tableau.3.11. Les constantes de temps (mesurées à 67% de la variation maximale de fréquence) obtenues vont de quelques secondes à 10 minutes maximum sur les mesures faites.



(a) Première partie

FIG. 3.12 – Réponses obtenues pour les échelons de vapeurs d'éthanol, dérive soustraite.



(b) Seconde partie

FIG. 3.12 – Réponses obtenues pour les échelons de vapeurs d'éthanol, dérive soustraite.

TAB. 3.10 – Variations de fréquence de résonance avec les échelons d'éthanol et de toluène dans le cas des échelons à $C_g = 3750\text{mg.m}^{-3}$

df_r (Hz)	Toluène 80 ° C	Ethanol 60 ° C
Zacono	-0,17	-0,23
Zaopse	-0,26	-0,40
Zyopse	X	-0,04
Silicalite	-0,03	-0,01

TAB. 3.11 – Temps de réponse des capteurs avec les échelons de $C_g = 3750\text{mg.m}^{-3}$ d'éthanol et de toluène mesurés

t (s)	éthanol	toluène
Zacono	67	167
Zaopse	4	710
Zyopse	142	

3.5 Expériences témoins

Les courbes suivantes montrent des exemples de détections sans couches (expériences témoins) comparés aux réponses obtenues avec les micropoutres couvertes de zéolithes lors de détection d'éthanol.

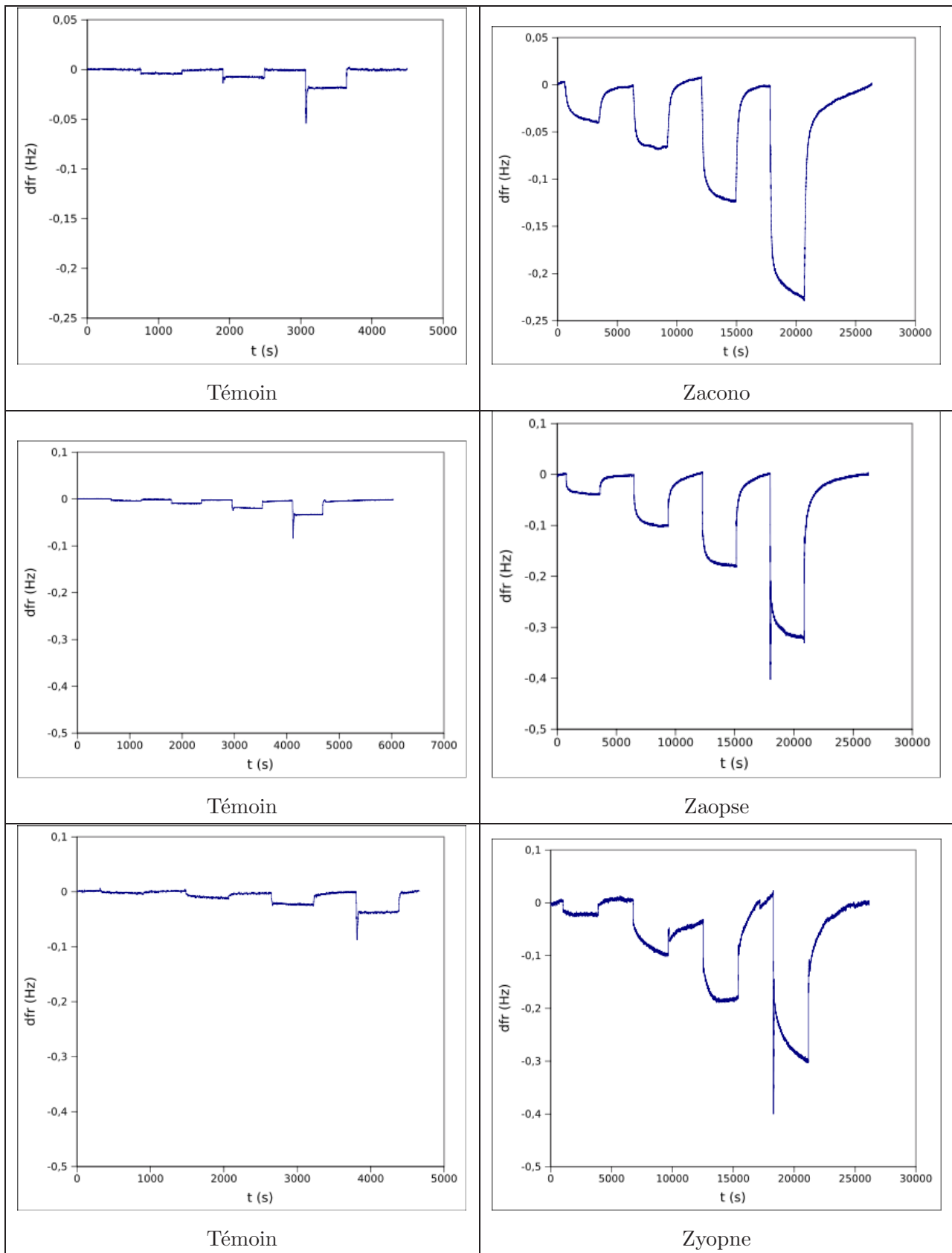
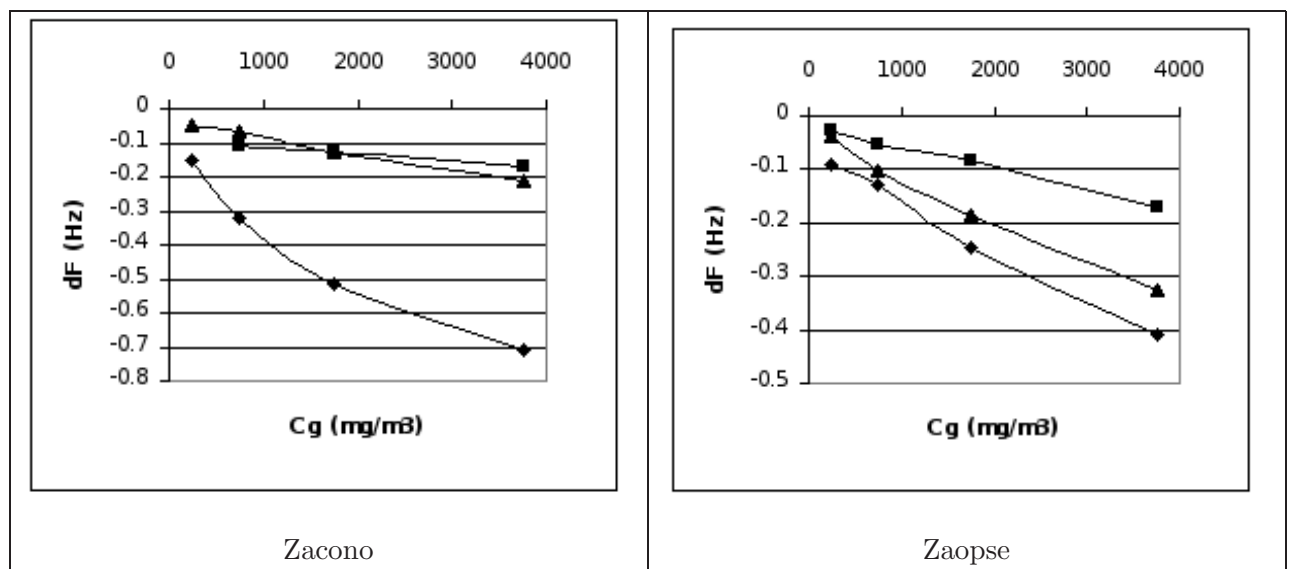


FIG. 3.13 – Réponses obtenues pour les expériences témoins d'éthanol (dérive soustraite)

On peut voir que la réponse des capteurs Zacono, Zaopse et Zyopne est bien due à la présence de couches de zéolithes. Les poutres témoins sont des poutres de même dimensions que les différents capteurs avec zéolithe mais sans couche sensible. Pour les autres capteurs, il n'y avait pas à disposition de poutres pouvant faire office d'expérience témoin.

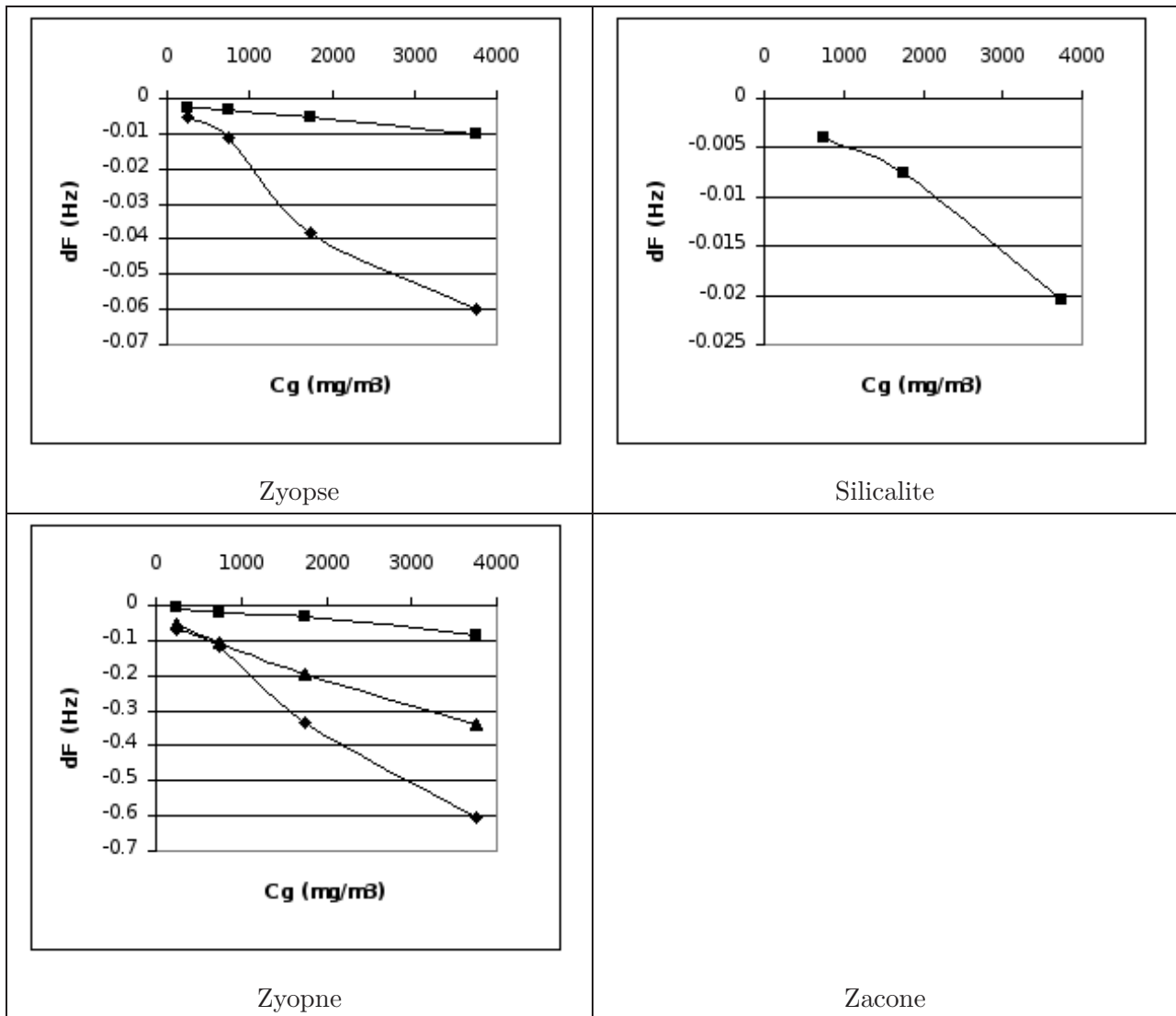
3.6 Exploitations des données

La figure.3.14 retrace les différentes variations de fréquence obtenues lors des expériences avec les différentes micropoutres et les différentes zéolithes. Elle permet d'avoir une idée de la sensibilité des poutres recouvertes des couches vis à vis des différents composés.



(a) Première partie

FIG. 3.14 – Variations de fréquence de résonance des différents capteurs couverts de zéolithe vis à vis de toluène ■, d'éthanol ▲ et d'eau ◆.



(b) Seconde partie

FIG. 3.14 – Variations de fréquence de résonance des différents capteurs couverts de zéolithe vis à vis de toluène ■, d'éthanol ▲ et d'eau ◆.

3.6.1 Sensibilités et limites de détection

La sensibilité des capteurs S_{cg} eq.3.6 vis à vis des concentrations des composés est reportée dans le tableau.3.12. Elle permet de connaître la variation de fréquence de résonance df_r en Hz causée par la variation de concentration de composé C_g mis en présence en $kg.m^{-3}$. La sensibilité n'est pas linéaire et est plus grande pour les petites concentrations, cela indique une saturation des couches pour les plus fortes concentrations.

$$S_{cg} = df_r/C_g \quad (3.6)$$

TAB. 3.12 – Sensibilités des capteurs déterminées à partir de la plus petite variation de concentration mesurée

S_{cg} ($Hz.kg^{-1}.m^3$)	eau	toluène	éthanol
Zacono	-604	-333	-185
Zaopse	-503	-107	-157
Zyopse	-41,2	-9,6	-16
Silicalite			
Zyopne	-277	-24,4	-111
Zacone	-1930		

TAB. 3.13 – Bruit de mesure en Hertz

f_b (mHz)	eau	toluène	éthanol
Zacono	1,74	0,42	0,83
Zaopse	0,90	1,13	0,83
Zyopse	0,77	0,91	0,68
Silicalite	X	0,51	0,44
Zyopne	2,51	1,02	1,56
Zacone	18,9	X	X

Dans le Tableau.3.13 sont répertoriés les bruits de mesures f_b correspondant aux écart-types de fréquence de résonance sur 60 secondes. Ces bruits de mesure relevés sur chaque expérience permettent de calculer la limite de détection en $mg.m^{-3}$ de composé. Ces limites de détection sont répertoriées tableau.3.14.

L'expression permettant de calculer la limite de détection, notée LOD, est :

$$LOD = \frac{3f_b}{S_{cg}} \quad (3.7)$$

TAB. 3.14 – Limite de détection

LOD $mg.m^{-3}$	eau	toluène	éthanol
Zacono	8,6	3,8	13,5
Zaopse	5,4	31,9	15,8
Zyopse	56,5	31,9	128,6
Silicalite		287,3	
Zyopne	27,3	125,6	42,3
Zacone	29,5		

3.6.2 Comparaison avec des systèmes à base de micropoutres couvertes de polymère

Des structures à base de silicium (tableau.3.15) ont été caractérisées au laboratoire lors d'une précédente thèse avec du toluène et de l'éthanol [62]. Les couches sensibles utilisées étaient le PEUT le PECH et le PIB (respectivement le Polyétheruréthane, le Polyépichlorohydrin, et le Polyisobutylène). Les limites de détections obtenues pour le toluène étaient alors du même ordre de grandeur bien que les épaisseurs de couches déposées étaient plus importantes que l'épaisseur de dépôt de zéolithe. Dans le cas de l'éthanol les limites de détection obtenues avec les zéolithes sont largement plus basses donc meilleures dans le cas des zéolithes.

TAB. 3.15 – Valeurs des limites de détection avec des systèmes à base de micropoutres couvertes de polymères [62]

Couche	PEUT	PEUT	PECH	PIB
Poutre	60C4	60C4	60E5	60D4
h_c (μm)	32,9	17,9	6,4	11,5
f_b (MHz)	5,2	14	4,1	5,1
$S_{\text{toluène}}$ ($Hz.kg^{-1}.m^3$)		76,1	14,4	
$LOD_{\text{toluène}}$ ($mg.m^{-3}$)	15	50	41	
$S_{\text{éthanol}}$ ($Hz.kg^{-1}.m^3$)	348	234	81,9	126
$LOD_{\text{éthanol}}$ ($mg.m^{-3}$)	Non mesuré		280	1000

Les zéolithes ont permis une amélioration de la limite de détection de plus d'un ordre de grandeur d'après les mesures disponibles. Les constantes de temps des réponses obtenues avec les zéolithes sont un peu plus longues que les réponses obtenues avec polymère mais restent en deçà de la dizaine de minutes. Les couches de polymères déposées sont d'épaisseur allant d'environ $6\mu m$ à $30\mu m$, celles de zéolithes sont comprises entre $1\mu m$ et $20\mu m$.

3.7 Analyse des couches à partir de leurs isothermes de sorption

3.7.1 Formes et modèles des isothermes de sorption

Les isothermes d'adsorption/désorption présentent en général trois zones comme indiqué sur la figure.3.15, chaque zone correspondant à un mode de fixation particulier du composé sur la couche sensible :

- Zone 1 : une monocouche moléculaire se forme sur la surface de la couche sensible. Elle est caractéristique de l'action des forces de Van der Waals entre les composés et la couche sensible. Le passage à la zone suivante s'effectue quand toute la surface est saturée.
- Zone 2 : Adsorption des molécules sur la monocouche initiale. L'isotherme est linéaire dans cette zone et le composé est dans un état intermédiaire entre solide et liquide.
- Zone 3 : Le composé volatil est présent à l'état liquide dans les pores du matériau. L'épaisseur de la pellicule est suffisante pour que le composé soit présent à l'état liquide dans les pores du matériau.

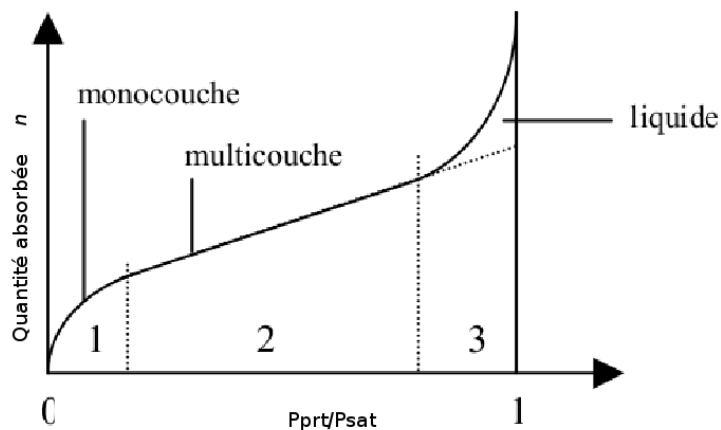


FIG. 3.15 – Différentes zones des isothermes de sorption

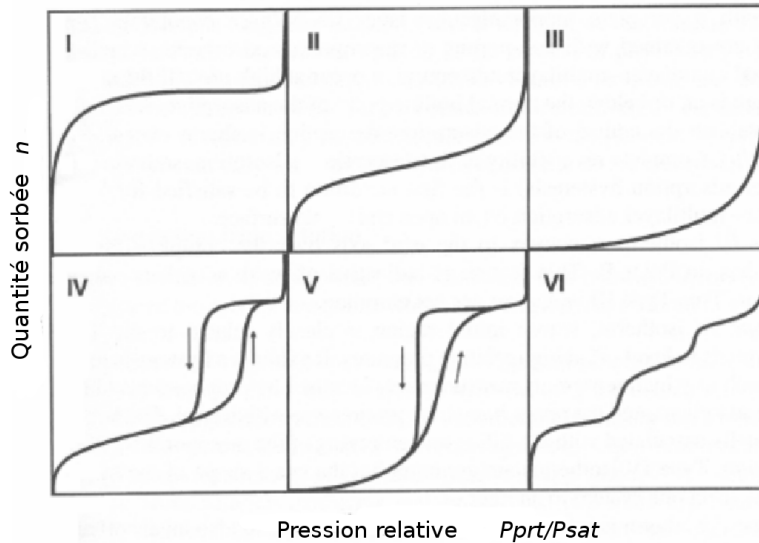


FIG. 3.16 – Différents types d'isothermes suivant la classification de l'IUPAC

Cette description très générale des isothermes d'adsorption a été reprise de manière plus précise par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) qui, d'après Brunauer[63], a établi six types différents d'isothermes correspondant chacune à un type différent d'interaction et de porosité.

- Type I : Le milieu ne contient que des micropores saturés pour de faibles valeurs de P_{prt}/P_{sat} , il ne se produit ensuite aucune adsorption pour les valeurs plus élevées qui permettraient de remplir des mésopores.
- Type II : Le milieu est non poreux ou macroporeux, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire : épaissement progressif de la couche adsorbée.
- Type III : Le milieu est du même type que pour les isothermes de type II mais les interactions entre le milieu poreux et le gaz adsorbé sont faibles (type rarement rencontré).
- Type IV : L'isotherme est identique à celle de type II aux basses pressions, un palier de saturation se développe aux hautes pressions. Elle correspond à un milieu mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire. Le phénomène n'est pas réversible, on observe en général un hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption.
- Type V : Le milieu est du même type que pour les isothermes de type IV mais les interactions entre le milieu poreux et le gaz adsorbé sont faibles (type rarement rencontré).
- Type VI : Cette isotherme correspond à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

Par la suite, deux modèles d'isotherme de sorption régissant le comportement d'une isotherme de type I ont été confrontés aux résultats. D'après les mesures faites et les traitements effectués

il est possible d'extraire la concentration de composés sorbée par gramme de zéolithe. Lors des sections suivantes, les masses des poutres et des couches sensibles à base de zéolithe seront introduites afin de permettre un calcul direct des concentrations de polluant par gramme de zéolithe ($mg.g^{-1}$) à partir des variations relatives de fréquence de résonance df_r/f_r obtenues précédemment. Puis des régressions sur les données seront effectuées d'après les modèles de Langmuir et de Dubinin-Radushkevich.

3.7.2 Données initiales

Le tableau.3.16 recense les masses des couches de zéolithes et les masses des poutres. Les épaisseurs des couches de zéolithe ont été évaluées d'après la connaissance de la valeur de la fréquence de résonance des micropoutres avant et après dépôt. Pour ce calcul il faut passer par l'expression non linéarisée car il ne s'agit pas de très faible ajout de masse.

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{0,24m_{poutre}}} \quad (3.8)$$

$$f_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{0,24(m_{poutre} + m_{zeo})}} \quad (3.9)$$

$$m_{zeo} = m_{poutre} \left(\left(\frac{f_0}{f_1} \right)^2 - 1 \right) \quad (3.10)$$

En connaissant les géométries des couches de zéolithes et leurs masses volumiques, les masses de zéolithes sont estimées :

$$m_{zeo} = h_{zeo} b L \rho_{zeo} \quad (3.11)$$

Voici les masses des poutres et des couches de zéolithes correspondantes, la masse volumique des zéolithes étudiées est estimée à $1900kg.m^{-3}$:

TAB. 3.16 – Données initiales sur les masses des micropoutres et des couches de zéolithe

Poutre	m_{poutre} (μg)	m_{zeo} (μg)	V_{zeo} (mm^{-3})
Zacono	559	6,76	3,56E-3
Zaopse	112	30,2	1,59E-2
Zyopse	37,3	18,1	9,52E-3
Silicalite	140	7,13	3,75E-3
Zyopne	28	13,6	7,14E-3
Zacone	140	37,8	1,99E-2

3.7.3 Calcul des masses absorbées lors des expériences

A partir des variations relatives de fréquence de résonance mesurées en fonction des concentrations de vapeurs, les masses ajoutées dans la couche sont estimées d'après l'équation (où $m = m_{poutre} + m_{zeo}$) :

$$\frac{df_r}{f_r} = -\frac{1}{2} \frac{m_{abs}}{m} \quad (3.12)$$

Le tableau.3.17 rapporte les masses ajoutées divisées par les masses de zéolithes m_{abs}/m_{zeo} (en mg/g) mesurées pour les 3 composés (eau, toluène, éthanol) aux variations de concentrations maximales ($3750mg.m^{-3}$) :

TAB. 3.17 – Masses de composés en mg absorbées par gramme de zéolithe pour les 3 composés étudiés lors de $dC_g = 3750mg.m^{-3}$

m_{abs}/m_{zeo} (mg/g)	eau	toluène	éthanol
Zacono	23,6	5,09	7,17
Zaopse	0,57	0,25	0,48
Zyopse	0,12	0,02	0,1
Silicalite		0,25	0,24
Zyopne	1,01	0,14	0,54
Zacone	29		

3.7.4 Régressions effectuées sur le modèle de Langmuir

L'équation régissant l'isotherme de sorption de Langmuir [64] est :

$$\Theta = \frac{m_{abs}/m_{zeo}}{m_{max}/m_{zeo}} = \frac{K_A C_g}{1 + K_A C_g} \quad (3.13)$$

avec Θ le taux de remplissage pouvant être défini comme la masse absorbée m_{abs} sur la masse totale absorbable m_{max} ou le volume absorbé sur le volume total absorbable, K_A la constante de Langmuir, et C_g la concentration de composé présent. Les valeurs recherchées par la régression sont m_{max}/m_{zeo} et K_A . Les couples de points sur lesquels la régression s'effectue sont (m_{abs}, C_g) . La figure.3.17 rapporte les courbes obtenues après régression.

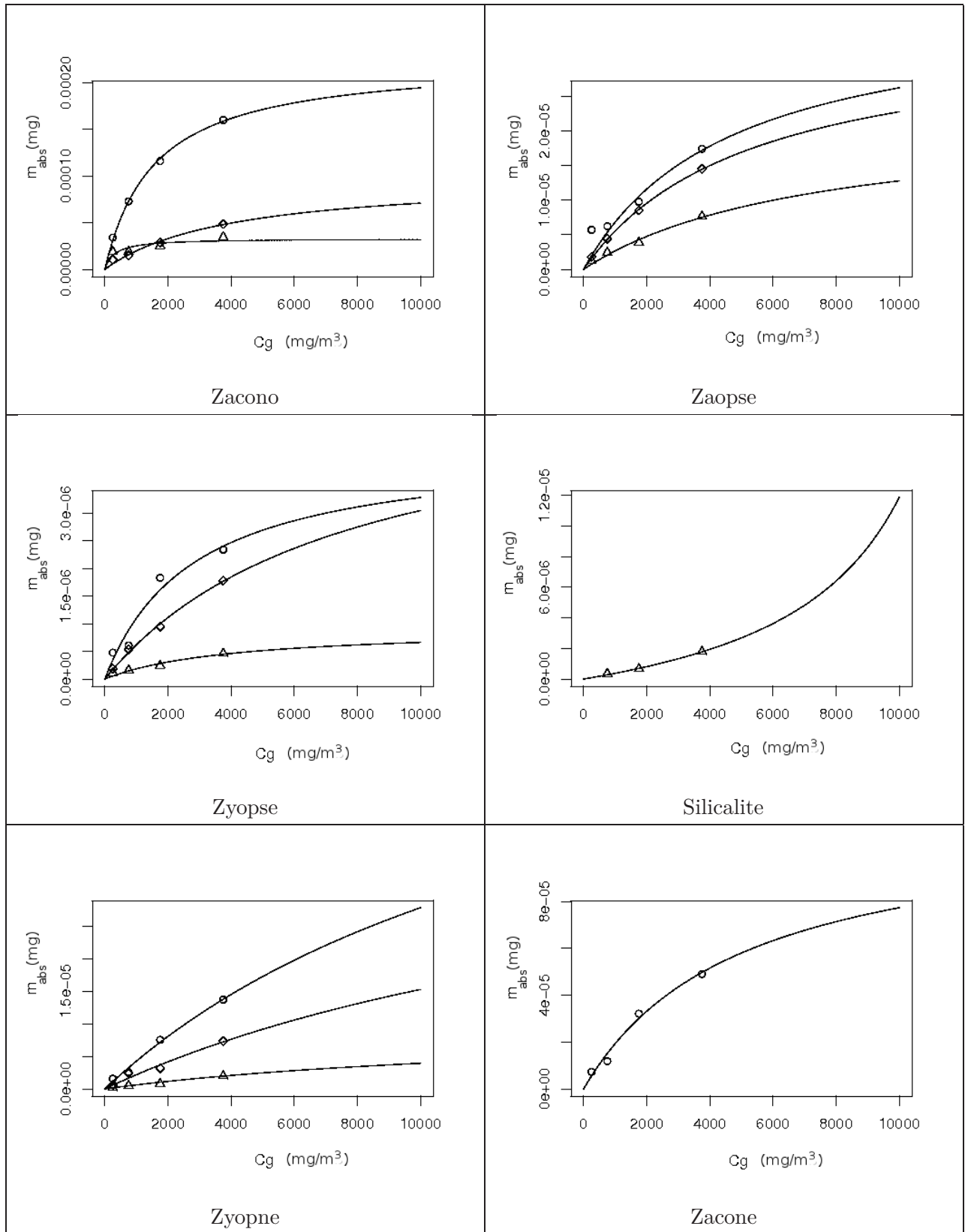


FIG. 3.17 – Régression d'après le modèle de Langmuir, les séries avec les points \circ représentent les expériences faites sous vapeur d'eau, les points \triangle pour le toluène et les \diamond pour l'éthanol.

Les données extraites de ces régressions sont reportées tableau.3.18 et tableau.3.19. Ils reportent respectivement les valeurs de masses maximales sorbables évaluées, ainsi que la constante de Langmuir pour chaque cas.

TAB. 3.18 – Quantité maximale sorbable m_{max} dans les différentes couches pour les différents composés en ng

m_{max} (ng)	eau	toluène	éthanol
Zacono	225	33	99,5
Zaopse	38	22,1	34,8
Zyopse	4,21	0,93	5,39
Silicalite		-4,92	
Zyopne	71,8	0,116	46,1
Zacone	116		

TAB. 3.19 – Valeur de la constante de Langmuir K_A

K_A	eau	toluène	éthanol
Zacono	6,38E-4	3,21E-3	2,48E-4
Zaopse	2,17E-4	1,37E-4	1,89E-4
Zyopse	3,54E-4	2,47E-4	1,30E-4
Silicalite		-7,07E-5	
Zyopne	6,32E-5	2,E-4	4,95E-5
zacone	2,0E-4		

Les masses maximales sorbables par gramme de zéolithe sont calculées et le tableau.3.20 donne en mg/g la quantité maximum de composé pouvant être contenue dans les zéolithes. La régression faite sur la Silicalite ne donne pas de résultats satisfaisants en ce qui concerne l'expérience sous toluène (les valeurs de masses maximales sorbables sont négatives). En effet dans ce cas, les points de mesures disponibles proviennent d'une réponse très perturbée, d'où une difficulté à relever correctement les variations de fréquence obtenue, et une difficulté à faire la régression.

TAB. 3.20 – Masse maximum de composé sorbable par gramme de zéolithe d'après les régressions effectuées sur le modèle de Langmuir

m_{max}/m_{zeo} (mg/g)	eau	toluene	ethanol
Zacono	33	4,9	15
Zaopse	0,91	0,73	1,1
Zyopse	0,23	0,051	0,29
Silicalite		-0,69	
Zyopne	5,3	0,73	3,4
Zacone	68		

3.7.5 Régressions sur le modèle de Dubinin-Ruduskevich

Le modèle de Dubinin Radushkevich a été très utilisé pour analyser les isothermes de sorption, notamment sur le charbon actif. Les charbons actifs sont des microporeux et respectent donc l'évolution d'une isotherme de sorption de type I. L'équation régissant l'isotherme de sorption [65] est :

$$\Theta = \frac{V_{abs}}{V_0} = \exp -\left(\frac{RT}{\beta E_c} \ln P_r\right)^2 \quad (3.14)$$

avec V_{abs} le volume sorbé à la pression relative $P_r = P_{prt}/P_{sat}$, et V_0 le volume des trous contenus dans la zéolithe, R la constante des gaz $8,31447 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$, T la température 293 K , β le coefficient d'affinité avec l'absorbant, E_c l'énergie caractéristique.

Les courbes de régressions sont visibles sur la figure.3.18. Les paramètres recherchés par la régression sont V_0 et βE_c . Les couples de points (V_{abs}, P_r) sur lesquels la régression s'effectue sont :

- les volumes absorbés V_{abs} , considérés comme les masses absorbées divisées par la masse volumique des composés ρ_{cp} ;

$$V_{abs} = \frac{m_{abs}}{\rho_{cp}} \quad (3.15)$$

- P_r qui représente la pression de vapeur partielle (relative à la concentration de vapeur dans l'azote) divisée par la pression de vapeur saturante des composés et liée à la concentration C_g de polluant, et à la masse molaire M des composés par cette relation :

$$P_r = \frac{P_{prt}}{P_{sat}(T)} = \frac{C_g RT}{M P_{sat}} \quad (3.16)$$

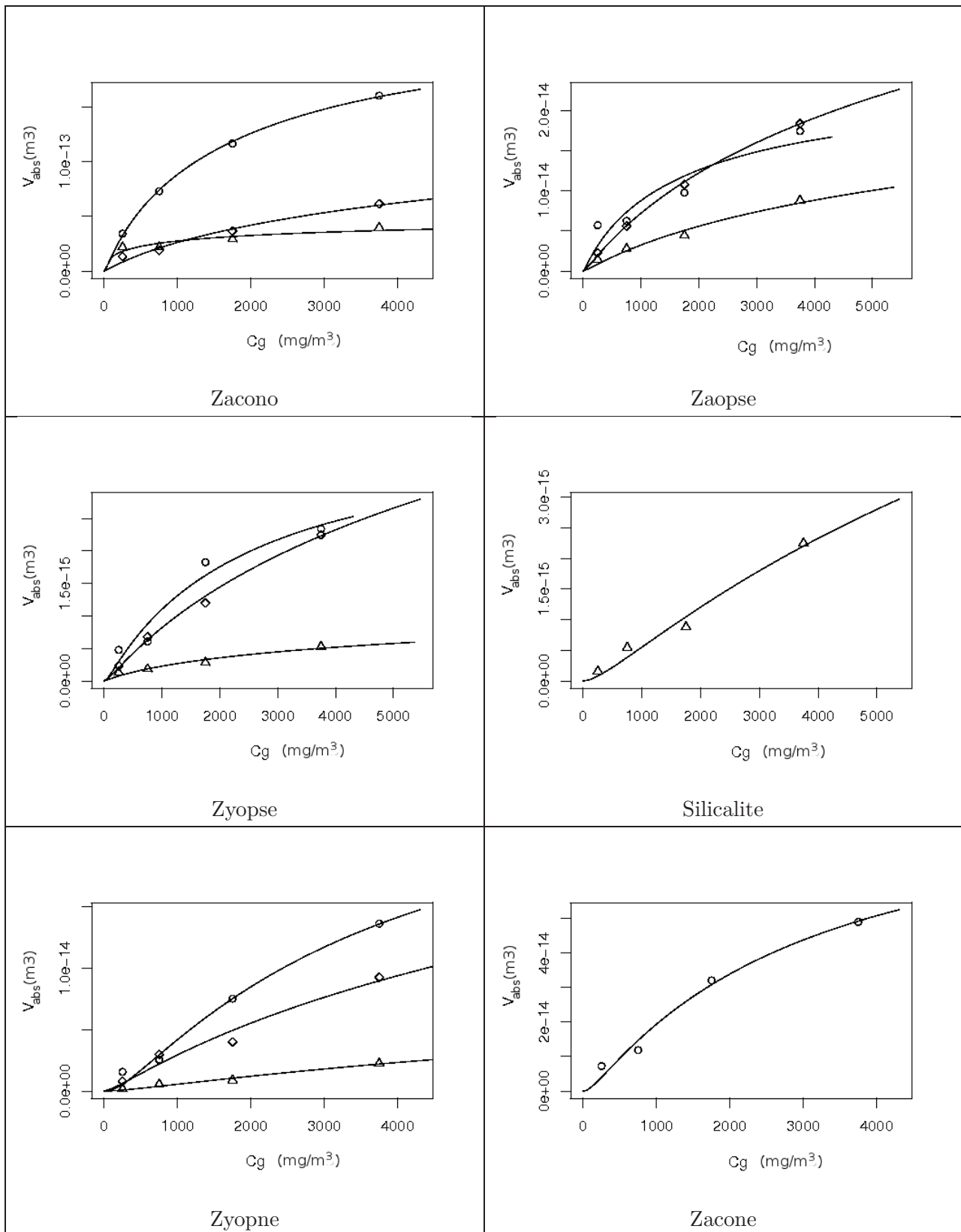


FIG. 3.18 – Régression d'après le modèle de Dubinin-Radushkevich, la série avec les points \circ représente les expériences faites sous vapeur d'eau, les points \triangle pour le toluène et les \diamond pour l'éthanol.

3.7. ANALYSE DES COUCHES À PARTIR DE LEURS ISOTHERMES DE SORPTION 91

Les tableaux.3.21 et 3.22 présentent les résultats des régressions faites sur les points mesurés.

TAB. 3.21 – Volume maximum de composé sorbable dans les couches de zéolithe d’après la régression effectuée sur le modèle de Dubinin-Radushkevich

V_0 (μm^3)	eau	toluène	éthanol
Zacono	2,02E5	5,08E4	1,47E5
Zaopse	2,04E4	2,37E4	5,00E4
Zyopse	3,28E3	1,17E3	6,54E3
Silicalite		1,13E4	
Zyopne	2,19E4	9,64E3	2,97E4
Zacone	7,17E4		

TAB. 3.22 – Valeurs extraites de βE_c d’après la régression faite sur le modèle de Dubinin-Radushkevich

βE_c ($kJ.mol^{-1}$)	eau	toluène	éthanol
Zacono	11	21	13
Zaopse	11	12	12
Zyopse	9,6	13	11
Silicalite		9,1	
Zyopne	7,8	9,7	11
Zacone	8,8		

A partir des V_0 volumes maximum sorbables et des masses volumiques des composés, le tableau.3.23 présente les masses maximales sorbables par les zéolithes en mg/g .

TAB. 3.23 – Valeurs maximales de milligramme de composé sorbable par gramme de zéolithe extraites au modèle de Dubinin-Radushkevich

m_{max}/m_{zeo} (mg/g)	eau	toluène	ethanol
Zacono	28	6,2	16
Zaopse	0,98	0,99	1,9
Zyopse	0,17	0,05	0,27
Silicalite		1,3	
Zyopne	1,5	0,59	1,6
Zacone	38		

Les deux modèles utilisés (Langmuir et Dubinin-Radushkevich) pour extraire les masses maximales de composés sorbables par gramme de zéolithe donnent des valeurs ayant les mêmes ordres de grandeurs. Les valeurs les plus importantes sont obtenues pour les micropoutres couvertes de zéolithe A déposée de façon covalente.

Parmi les quelques valeurs issues de la littérature, Mintova [66] explique dans sa publication la réalisation d'un capteur d'humidité à partir d'un résonateur à quartz utilisé en tant que microbalance sur lequel est déposé des films de zéolithe A d'épaisseur $65nm$, $470nm$ et $980nm$. Il atteint des masses d'eau sorbées par gramme de zéolithe de l'ordre de $100mg/g$ pour des vapeurs générées allant de 30 à $180ppm$. Le même auteur [67] réalise des détections de cyclohexane, hexane et pentane sur zéolithe de type BEA. Pour des concentrations allant de 0 à $100ppm$ les masses maximales sorbées mesurées étant 42 , 36 et $28 mg/g$ respectivement pour le pentane, l'hexane et le cyclohexane.

3.8 Conclusion et perspectives

Performances

La meilleure limite de détection calculée pour l'humidité est obtenue avec la micropoutre couverte de Zeolithe A Opale : cette limite de détection vaut $0,02\%$ d'humidité relative soit une variation de $5mg/m^3$ soit encore $6ppm$ environ.

La meilleure limite de détection calculée pour le toluène est obtenue avec la zéolithe A Covalente. La limite de détection vaut environ $4mg/m^3$ et donc environ $1ppm$.

La meilleure limite de détection calculée pour l'éthanol est obtenue avec la zéolithe A Covalent et la zéolithe A Opale. Cette limite de détection vaut $14mg/m^3$ soit environ $7ppm$.

L'utilisation des micropoutres couvertes de zéolithes a montré que cet ensemble constitue une bonne base pour élaborer un capteur à très forte sensibilité.

Perspectives

Les couches sensibles à base de zéolithes montrent une courbe de sorption dont l'allure est non linéaire. Cela induit qu'elles présentent une meilleure sensibilité pour les faibles concentrations. Or l'appareil de génération utilisé ne permet de délivrer, pour la ligne de base, que des concentrations de $250mg.m^{-3}$ pour le toluène et l'éthanol et de $500mg.m^{-3}$ pour l'eau. Or, pour les zéolithes, ce seuil est déjà peut-être élevé et suffit à remplir les micropores internes. La modification de la ligne à gaz permettra bientôt de générer des séquences dont, durant la ligne de base, un flux d'azote pur sera délivré.

Chapitre 4

Utilisation de micropoutres sans couche sensible pour la détection chimique dans un mélange binaire

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, les micropoutres peuvent-être utilisées en capteurs chimiques en leur associant une couche sensible. Notons que les micropoutres sont sensibles aux propriétés physiques du fluide environnant, telles que la masse volumique et la viscosité. L'objet de ce chapitre est d'étudier, sans couche sensible, le comportement des micropoutres face aux variations des paramètres physiques du fluide.

4.1 Modèles utilisés

4.1.1 Modèle de Sader-Maali

Le travail effectué repose sur la linéarisation du modèle numérique itératif de Sader [36], utilisé pour le calcul de vibration de micropoutres en silicium (AFM, détection chimique). Afin de pouvoir aisément effectuer une linéarisation pour de petites variations de masse volumique et de viscosité, nous avons utilisé l'expression simplifiée des fonctions hydrodynamiques de Maali [37]. L'expression de la fréquence de résonance f_r a pour expression :

$$f_r = f_0 \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{Lg_2}{m_{poutre}}}} \sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}} \quad (4.1)$$

Avec f_0 la fréquence propre dans le vide, Q le facteur de qualité, g_1 et g_2 des termes intervenant respectivement dans les forces visqueuses et inertielles qu'exercent le fluide sur la poutre. Les expressions de ces termes sont données ci-après :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\lambda_0}{L} \right)^2 \sqrt{\frac{EIL}{m_{poutre}}} \quad (4.2)$$

$$Q = \frac{2\pi\sqrt{1 + \frac{Lg_2}{m_{poutre}}}}{\frac{Lg_1}{m_{poutre}}} f_0 \quad (4.3)$$

$$g_1 = \frac{\pi^2 \rho_f b^2 f_r}{2} \Gamma_i(f_r) \quad (4.4)$$

$$g_2 = \frac{\eta \rho_f b^2}{4} \Gamma_r(f_r) \quad (4.5)$$

Dans ces différentes équations, le terme λ_0 est relatif au mode de résonance de la poutre (1,875 pour le premier mode de flexion transversale), m_{poutre} est la masse de la poutre, E son module de Young, I son moment d'inertie, b sa largeur, L sa longueur, η la viscosité du fluide, ρ_f la masse volumique du fluide, et Γ_i et Γ_r les parties réelles et imaginaires de la fonction hydrodynamique :

$$\Gamma_i = b_1 \frac{\delta}{b} + b_2 \left(\frac{\delta}{b} \right)^2 \quad (4.6)$$

$$\Gamma_r = a_1 + a_2 \frac{\delta}{b} \quad (4.7)$$

Avec :

$$\delta = \sqrt{\frac{\eta}{\pi \rho_f f_r}} \quad (4.8)$$

Où $a_1=1,0553$ et $a_2=3,7997$, $b_1=3,8018$ $b_2=2,7364$ sont les paramètres de Maali. δ représente l'épaisseur de la fine couche visqueuse entourant la poutre au delà de laquelle la vitesse a diminué d'un facteur $1/e = 0,37$.

4.1.2 Calcul de la masse volumique et de la viscosité de fluide binaire

Pour pouvoir appliquer le modèle à une simulation, il est nécessaire de connaître la masse volumique et la viscosité des mélanges binaires de gaz considérés. La masse volumique peut être déterminée pour un mélange binaire de gaz en prenant en compte la masse volumique de chaque composé et leurs proportions respectives :

$$\rho_f = x_1 \rho_1 + (1 - x_1) \rho_2 \quad (4.9)$$

Avec ρ_1 et ρ_2 les masses volumiques des deux gaz considérés et x_1 le pourcentage en volume du premier gaz.

Contrairement au cas de la masse volumique, la viscosité d'un mélange binaire de gaz n'est pas si facile à déterminer. Beaucoup d'expressions d'approximation existent et le modèle choisi est celui de Wilkes [68]. Ce modèle est compatible avec la cinématique des gaz et permet de calculer la viscosité d'un mélange à partir des connaissances de la viscosité de chaque gaz.

$$\eta = \frac{x_1 \eta_1}{x_1 + (1 - x_1) \Phi_{12}} + \frac{(1 - x_1) \eta_2}{1 - x_1 + x_1 \Phi_{21}} \quad (4.10)$$

Avec η_1 et η_2 la viscosité des gaz 1 et 2, et :

$$\Phi_{12} = \left[8 \left(1 + \frac{M_1}{M_2} \right) \right]^{-1/2} + \left[1 + \left(\frac{\eta_1}{\eta_2} \right)^{1/2} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (4.11)$$

$$\Phi_{21} = \left[8 \left(1 + \frac{M_2}{M_1} \right) \right]^{-1/2} + \left[1 + \left(\frac{\eta_2}{\eta_1} \right)^{1/2} \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (4.12)$$

Où M_1 et M_2 sont les masses molaires des composés.

4.1.3 Cas des mélanges He/N_2 and CO_2/N_2

4.1.3.1 Génération de gaz binaires

Placée dans une cellule de mesure étanche, les micropoutres subissent un flux gazeux constant dont la teneur est maîtrisée grâce à une série de débitmètres commandés par un programme LabView. Un flux de gaz d'azote pur dit "gaz vecteur" est contrôlé par un premier débitmètre. Un flux de gaz polluant (He ou CO_2) est contrôlé par un second débitmètre. L'ajustement des deux débits permet d'ajuster la concentration en polluant du flux résultant parcourant la cellule de mesure. Un soin particulier est apporté pour ne pas faire varier le débit global lors des expériences.

4.1.3.2 Variation des paramètres physiques du fluide

En considérant que l'hélium, le dioxyde de carbone et l'azote sont des gaz parfaits, leurs masses volumiques peuvent être calculées à une température T et une pression P . Pour les conditions de température $T = 25^\circ C$ et de pression $P = 1000hPa$, les masses volumiques de l'azote, de l'hélium et du dioxyde de carbone sont, d'après l'équation.4.13, respectivement : $\rho_{N_2} = 1,13kg.m^{-3}$, $\rho_{He} = 0,161kg.m^{-3}$ et $\rho_{CO_2} = 1,77kg.m^{-3}$.

$$\rho_i = \frac{M_i P}{RT} \quad (4.13)$$

Où ρ_i est la masse volumique du composé étudié, R est la constante des gaz parfait et vaut $8,31447J.mol^{-1}.K^{-1}$, et M_i est la masse molaire du composé étudié.

Les viscosités des gaz dépendent aussi de la température [68] :

$$\eta = 2,6693.10^{-6} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma_i^2 \Omega^{(2,2)*}} \quad (4.14)$$

Avec M la masse molaire ($g.mol^{-1}$), T la température (K) et σ_i l'expression du potentiel d'interaction \AA , et $\Omega^{(2,2)*}$ l'intégrale double de collision normalisée du potentiel de Lennard-Jones :

$$\Omega^{(2,2)*} = 1,1614(T^*)^{-0,1487} + 0,5249e^{-0,7732T^*} + 2,1618e^{-2,4378T^*} \quad (4.15)$$

Avec la température normalisée :

$$T^* = \frac{kT}{\epsilon_p} \quad (4.16)$$

Où $k = 1,380662 \cdot 10^{-23} JK^{-1}$ est la constante de Boltzmann et ϵ_p est l'énergie du potentiel d'action (J). Ce modèle permet de déterminer les viscosités de l'azote, de l'hélium et du dioxyde de carbone à la température $T = 25^\circ C$: $\eta_{N_2} = 17,8 \mu Pa.s$, $\eta_{He} = 19,9 \mu Pa.s$, $\eta_{CO_2} = 14,8 \mu Pa.s$.

Il est alors possible de déterminer les masses volumiques et les viscosités des mélanges de gaz binaire. Pour 1% de composé dans l'azote les variations de masses volumiques et de viscosités sont indiquées tableau.4.1.

TAB. 4.1 – Variation de la masse volumique et de la viscosité pour 1% de composé dans l'azote.

1%	He	CO ₂
$d\rho_f/\rho_f$	-0,857%	0,571%
$d\eta/\eta$	0,144%	-0,222%

Compte tenu du Tableau.4.1, les variations de la masse volumique et de la viscosité du mélange de gaz lors de l'ajout d'1% d'hélium ou de dioxyde de carbone sont de signes opposés pour les deux gaz.

4.2 Géométries et sensibilités en fonction de la fréquence de résonance

La linéarisation du modèle de Sader-Maali en annexe A pour de faibles variations de masse volumique et de viscosité du fluide conduit à l'expression simplifiée de la variation relative de fréquence de résonance :

$$\frac{df_r}{f_r} = -\frac{\pi}{8} \frac{\rho_f}{\rho} \frac{1}{h} \left(a_1 b \frac{d\rho_f}{\rho_f} + \frac{a_2 \delta}{2} \frac{d\eta}{\eta} \right) \quad (4.17)$$

Où ρ est la masse volumique du matériau constituant la poutre. Par la suite, la valeur des différents termes sera évaluée numériquement ainsi que la valeur de la variation de fréquence de résonance lorsque les micropoutres sont soumises à un mélange binaire dont les proportions de gaz changent. Ensuite des mesures seront présentées. Le tableau.4.2 présente les capteurs utilisés lors des mesures, il recense les numéros de poutre, les types de poutres, les fréquences de résonance, les épaisseurs réelles estimées ainsi que le facteur de qualité visqueux Q_{vis} estimé par le modèle de Sader dans l'azote pur et le facteur de qualité Q_{nonvis} relatif aux autres pertes que subit la micropoutre tel que présenté dans le chapitre 1. Le facteur de qualité mesuré Q_{tot} est relié à Q_{vis} et Q_{nonvis} par la relation.4.18 :

4.2. GÉOMÉTRIES ET SENSIBILITÉS EN FONCTION DE LA FRÉQUENCE DE RÉSONANCE 97

$$\frac{1}{Q_{tot}} = \frac{1}{Q_{nonvis}} + \frac{1}{Q_{vis}} \quad (4.18)$$

TAB. 4.2 – Présentation des capteurs sans couche sensible utilisés.

Poutre	Type	f_r (Hz)	h (μm)	Q_{vis}	Q_{nonvis}
1	20D1	26272	19,2	814	5737
2	120B6	4161,75	108,9	1905	5309
3	120E6	4379	114,8	2029	1897
4	120E2	38525,5	112,2	5332	1283
5	60B2	19571	56,9	2211	2547

Dans le Tableau.4.3, sont rassemblées les valeurs numériques des deux termes (Terme η : $\frac{a_2 \delta}{2} \frac{d\eta}{\eta}$; Terme ρ : $a_1 b \frac{d\rho_f}{\rho_f}$) apparaissant dans l'expression de la variation relative de la fréquence de résonance pour différentes poutres dont le code est indiqué en première colonne.

Dans le cas des mélanges de gaz utilisés le terme de variation relative de viscosité est négligeable, comme montré dans le Tableau.4.3, et apporte une contribution de 5,5% dans pire des cas pour la micropoutre Numéro 1 dans le cas du CO_2 . L'équation de variation relative de fréquence de résonance peut alors être simplifiée :

$$\frac{df_r}{f_r} = -\frac{\pi a_1 b}{8 h} \frac{d\rho_f}{\rho} \quad (4.19)$$

TAB. 4.3 – Comparaison entre la contribution des deux termes masse volumique et viscosité pour 1% de composé He ou CO_2 dans l'azote.

1%		CO_2		He	
Numéro Poutre	Type	Terme η (μm)	Terme ρ (μm)	Terme η (μm)	Terme ρ (μm)
1	20D1	-0,029	3,92	0,037	-5,43
2	120B6	-0,074	1,31	0,094	-1,81
3	120E6	-0,072	6,54	0,092	-9,05
4	120E2	-0,024	6,54	0,031	-9,05
5	60B2	-0,034	1,31	0,043	-1,81

4.2.1 Comparaison modèle de Sader et modèle linéarisé analytique

Pour simuler une variation de fréquence de résonance avec Sader, deux fréquences de résonance f_1 et f_2 d'une micropoutre, de dimensions données (b, h, L) , sont calculées pour deux fluides de masse volumiques et de viscosités données (ρ_1, η_1) et (ρ_2, η_2) . Les deux fréquences de résonance obtenues permettent de calculer la variation relative de fréquence de résonance $\frac{df_r}{f_r}$.

$$f_n = ModDeSader(b, h, L, \rho_{fn}, \eta_{fn}) \quad (4.20)$$

$$\frac{df_r}{f_r \text{ Sader}} = \frac{f_2 - f_1}{f_1} \quad (4.21)$$

Pour simuler une variation de résonance avec le modèle linéarisé analytique (équation.4.17), la fréquence de résonance correspondant à la micropoutre placée dans le fluide initial (ρ_1, η_1) est calculée par le modèle de Sader f_1 . Le modèle linéarisé analytique permet de calculer $\frac{df_r}{f_r}$ à partir des variations de masse volumique et de viscosité. Il est à rappeler que ce modèle analytique est surtout utile pour calculer rapidement le $\frac{df_r}{f_r}$ et fait apparaître de façon claire les paramètres intervenant pour améliorer la sensibilité vis-à-vis de changement de masse volumique ou de viscosité.

$$\frac{df_r}{f_r \text{ Ana}} = ModAnalytique(b, h, L, f_r, \frac{d\rho_f}{\rho_f}, \frac{d\eta_f}{\eta_f}) \quad (4.22)$$

Les deux calculs sont donc effectués pour les deux modèles puis l'écart relatif entre les deux modèles est calculé pour le panel de micropoutres étudiées de la façon suivante :

$$diff = \frac{\frac{df_r}{f_r \text{ Ana}} - \frac{df_r}{f_r \text{ Sader}}}{\frac{df_r}{f_r \text{ Sader}}} \quad (4.23)$$

$diff\rho$ et $diff\eta$ correspondant par la suite à l'écart relatif de résultats entre le modèle de Sader et le modèle linéarisé pour, respectivement, une variation de 10% de la masse volumique du fluide et une variation de 10% de la viscosité du fluide.

Les figures.4.1 et 4.2 permettent de retracer, respectivement, ces écarts relatifs obtenus entre les deux modèles pour une variation de masse volumique de 10% et pour une variation de 10% de viscosité par rapport à l'azote pur.

4.2. GÉOMÉTRIES ET SENSIBILITÉS EN FONCTION DE LA FRÉQUENCE DE RÉSONANCE 99

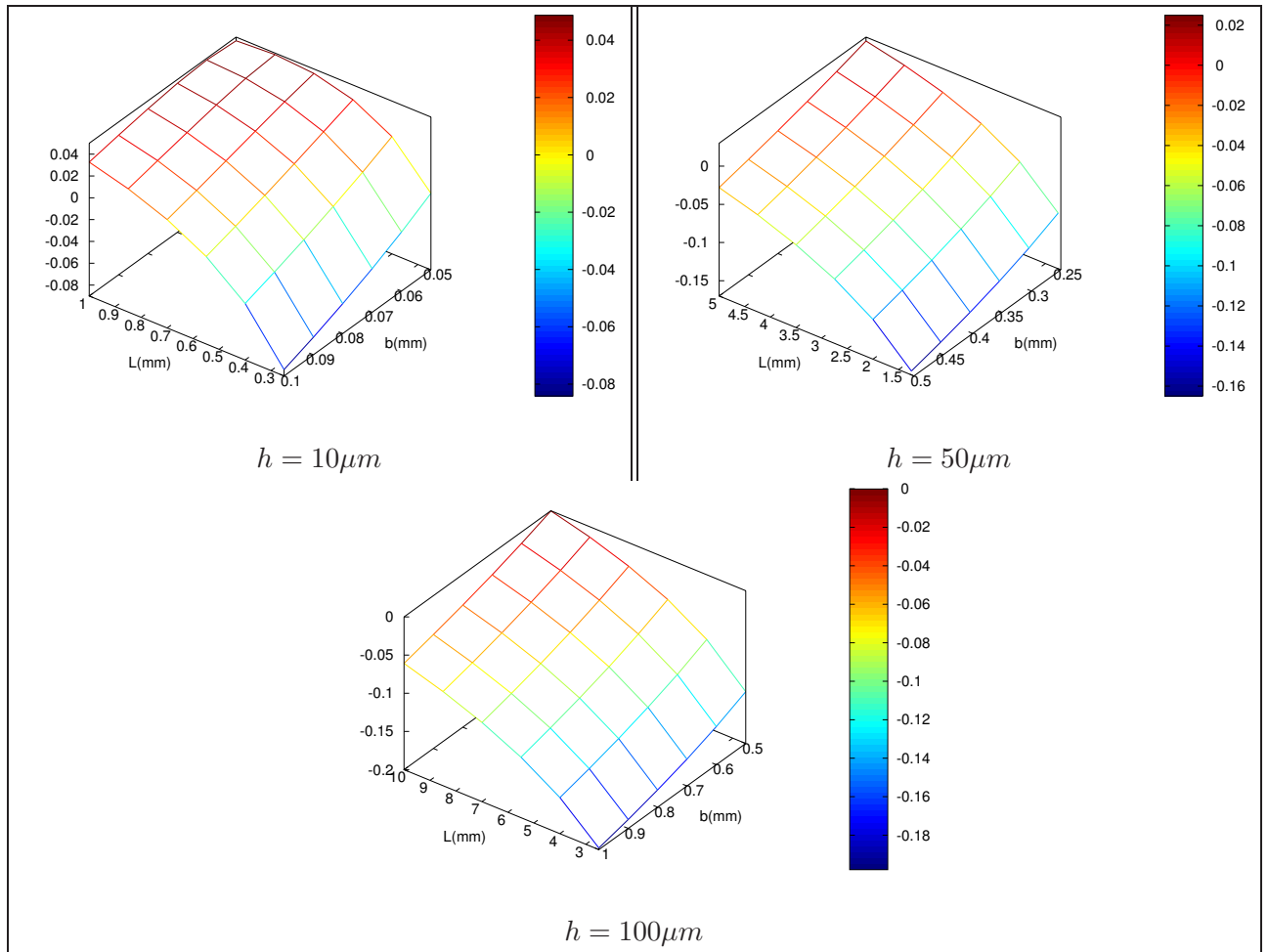


FIG. 4.1 – Ecarts relatifs entre les simulations de $\frac{df_r}{f_r}$ faites à partir du modèle de Sader et du modèle analytique pour un changement de viscosité de 10% par rapport à l'azote

Pour une variation de 10% de viscosité, l'écart relatif obtenu est de moins de 5% entre les 2 modèles pour ces gammes de dimensions :

- $h=10\mu m$; $5h < b < 9h$; $40h < L < 100h$,
- $h=50\mu m$; $5h < b < 9h$; $60h < L < 100h$,
- $h=100\mu m$; $5h < b < 8h$; $70h < L < 100h$.

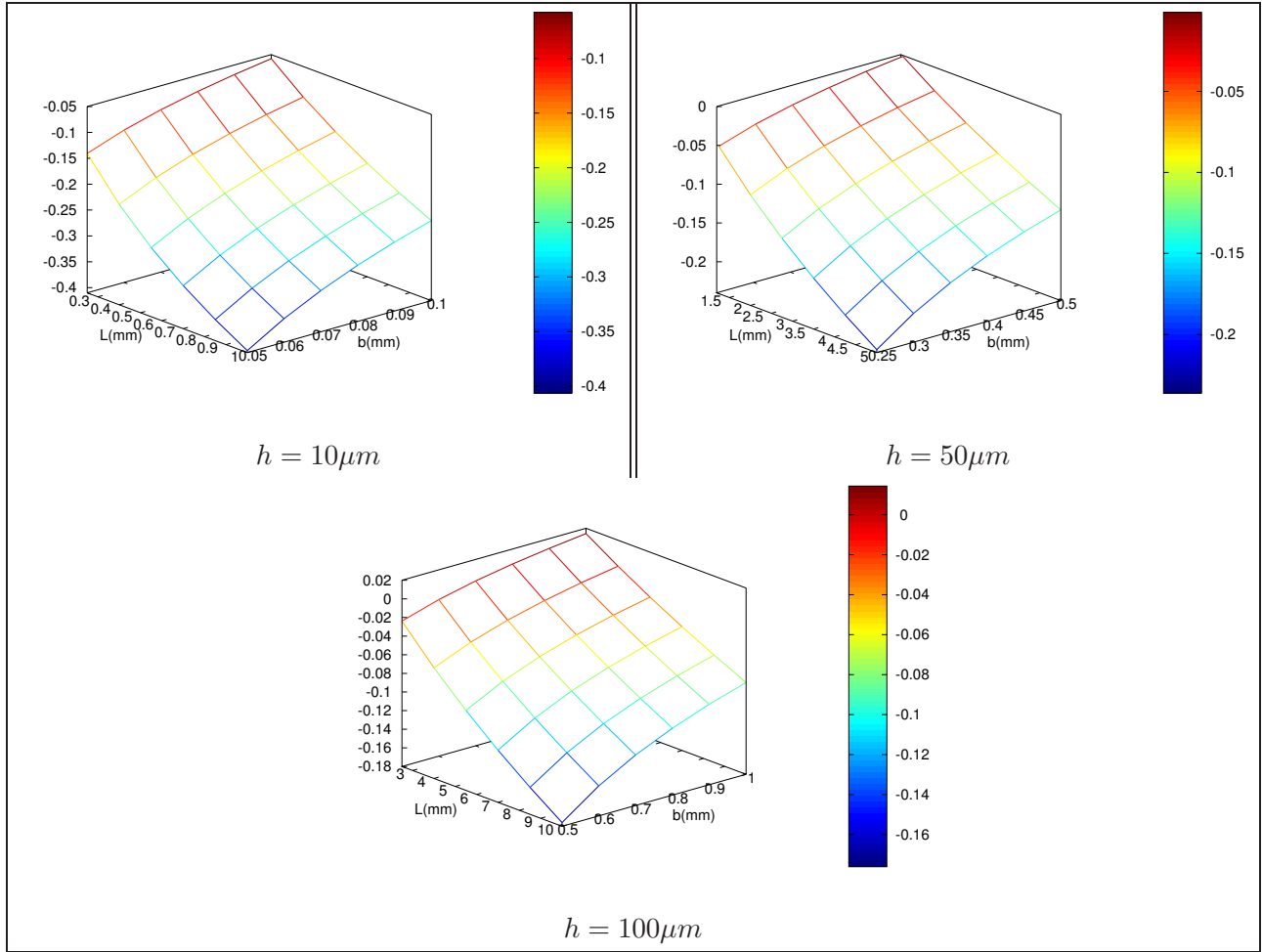


FIG. 4.2 – Ecart relatif entre les simulations de $\frac{df_r}{f_r}$ faites à partir du modèle de Sader et du modèle analytique pour un changement de masse volumique de 10% par rapport à l'azote

Pour une variation de 10% de masse volumique, l'erreur relative obtenue est de moins de 5% entre les 2 modèles pour ces gammes de dimensions :

- $h=10\mu m$; $7h < b < 10h$; $L = 25h$,
- $h=50\mu m$; $8h < b < 10h$; $25h < L < 50h$,
- $h=100\mu m$; $7h < b < 10h$; $25h < L < 70h$.

Le modèle analytique linéarisé permet donc de bien approximer, à 5%, les résultats du modèle de Sader pour le calcul de variation relative de fréquence de résonance tant que les dimensions et les rapports de forme restent proches des rapports défini ci-dessus.

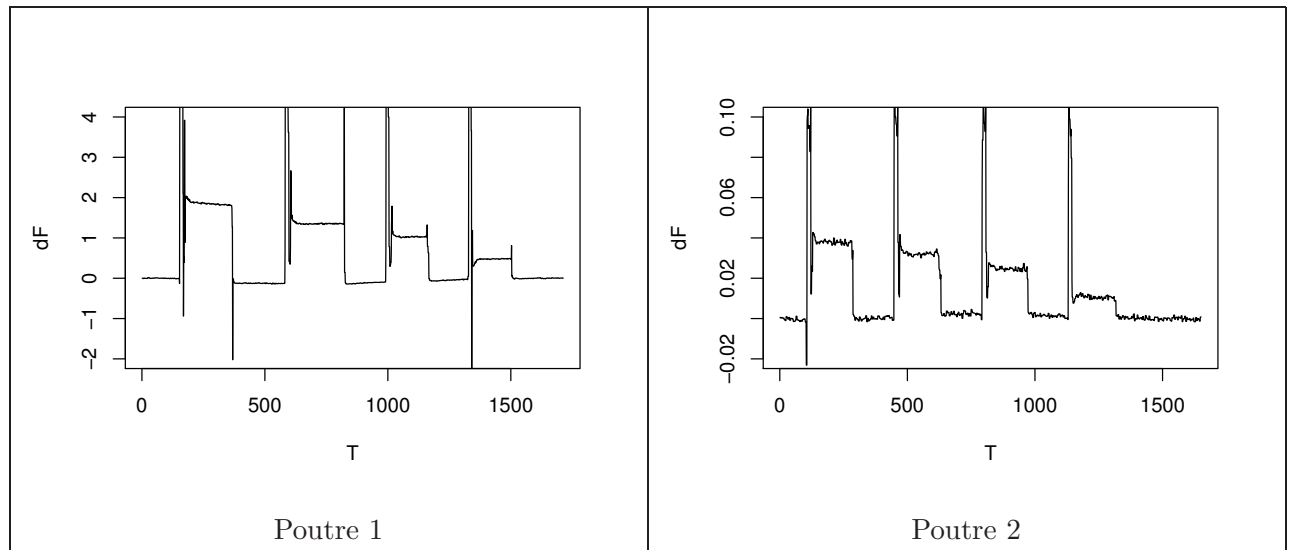
4.2.2 Azote / Hélium

Le tableau.4.4 indique les débits des différentes voies permettant de réaliser les mélanges de gaz, et indique en % la concentration effective d'hélium dans l'azote ainsi que la variation

de masse volumique. La figure.4.3 représente un exemple de 5 courbes montrant l'allure des changements de fréquence de résonance typiques des micropoutres. Celles-ci sont soumises à une séquence de mélanges de gaz telles que la ligne de base représente le flux de gaz vecteur et les élévations de fréquences correspondent à une teneur en hélium allant de 0,5% à 2%.

TAB. 4.4 – Concentration effective d'hélium dans l'azote en % lors des mesures et variations correspondantes de masse volumique

N_2	voie 1 <i>ccm</i>	64	73	82	92
$N_2 + He5\%$	voie 2 <i>ccm</i>	38	30	22	11
%He		1,87	1,46	1,06	0,55
ρ_f ($kg.m^{-3}$)		1,1119	1,1159	1,1198	1,1246
$d\rho_f$ ($kg.m^{-3}$)		-0,0181	-0,0141	-0,0102	-0,0054



(a) Première partie

FIG. 4.3 – Réponses obtenues sous hélium (environ 0,5%, 1%, 1,5% et 2%. Dans l'ordre inverse pour les poutres 1 et 2) dans l'azote dont les dérives ont été soustraites.

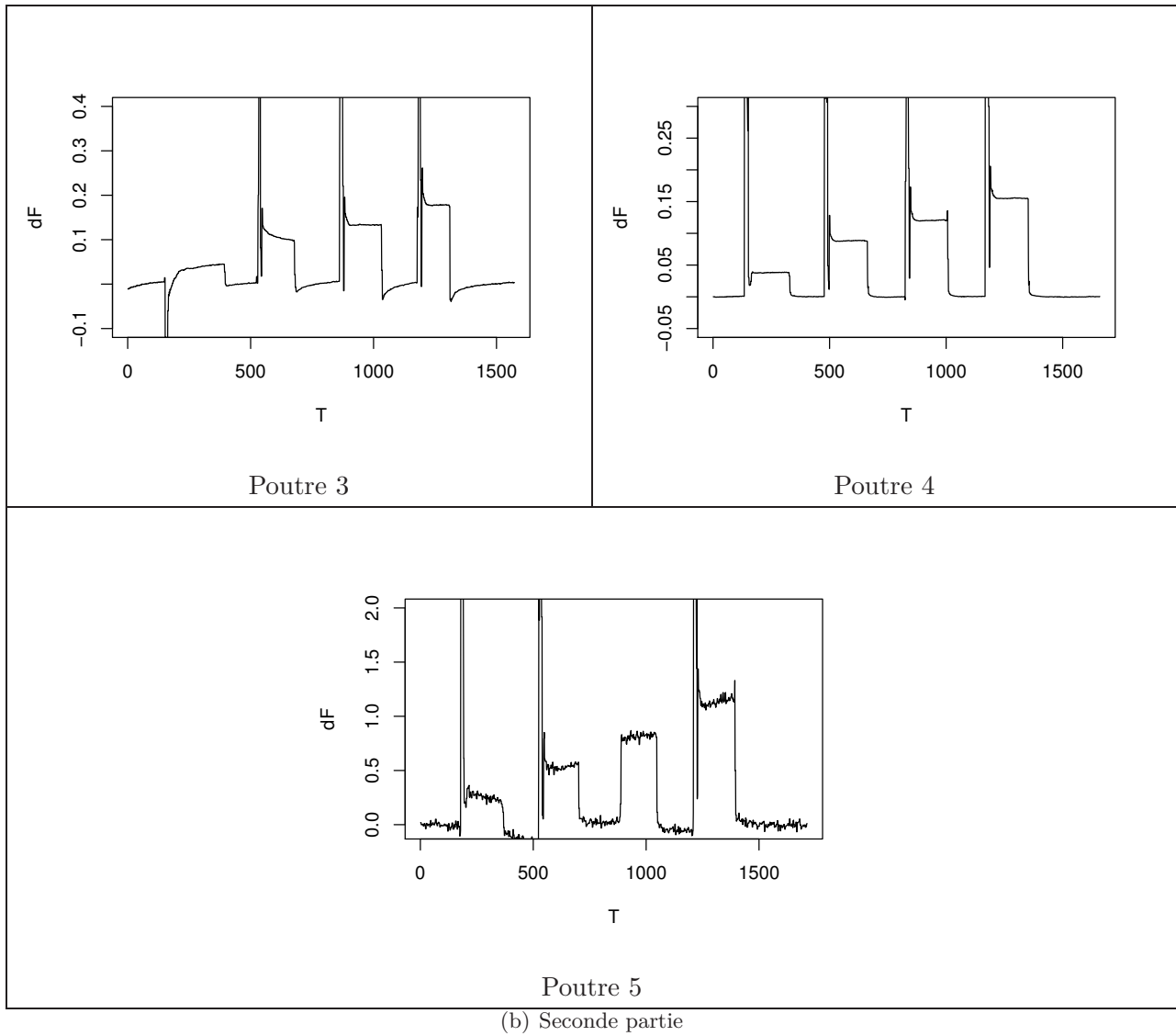


FIG. 4.3 – Réponses obtenues sous hélium (environ 0,5%, 1%, 1,5% et 2%. Dans l'ordre inverse pour les poutres 1 et 2) dans l'azote dont les dérives ont été soustraites.

4.2. GÉOMÉTRIES ET SENSIBILITÉS EN FONCTION DE LA FRÉQUENCE DE RÉSONANCE 103

L'établissement du régime permanent est très rapide, il correspond au temps de renouvellement de gaz dans la cellule de mesure. Les pics observés sur les transitoires sont dus au temps d'établissement de la consigne au sein des débitmètres mais aussi aux à-coups de pression engendrés par le changement de consigne sur les deux débitmètres. Le gaz vecteur est l'azote, une bouteille d'azote contenant 5% d'hélium est utilisée pour créer les dilutions d'hélium. Le flux de gaz lors de l'expérience est de 100ccm. Au fur et à mesure que l'hélium est ajouté dans le mélange gazeux la fréquence de résonance augmente car le gaz est allégé.

4.2.3 Azote / Dioxyde de carbone

Le tableau.4.5 indique les débits des différentes voies permettant de réaliser les mélanges de gaz, et indique en % la concentration effective de CO_2 dans l'azote ainsi que la variation de masse volumique. La figure.4.4 représente un exemple des courbes obtenues mesurant le décalage de fréquence de résonance des micropoutres soumises à des concentrations respectives de CO_2 d'environ 1%, 2%, 3%, 4%.

TAB. 4.5 – Concentration effective de CO_2 dans l'azote en % lors des mesures et variations correspondantes de masse volumique

N_2	voie 1 ccm	12,6	22	31	44
CO_2	voie 2 ccm	950	950	950	950
	% CO_2	1,3	2,3	3,2	4,4
	ρ_f ($kg.m^{-3}$)	1,138	1,144	1,150	1,158
	$d\rho_f$ ($kg.m^{-3}$)	0,008377	0,014486	0,020224	0,028330

La dilution est créée à partir du gaz vecteur d'azote et d'une bouteille de CO_2 pur. Le flux global du mélange est de 1000ccm. Dans ce cas, la fréquence de résonance des micropoutres diminue au fur et à mesure que l'on ajoute du CO_2 dans le mélange gazeux car le gaz est alourdi.

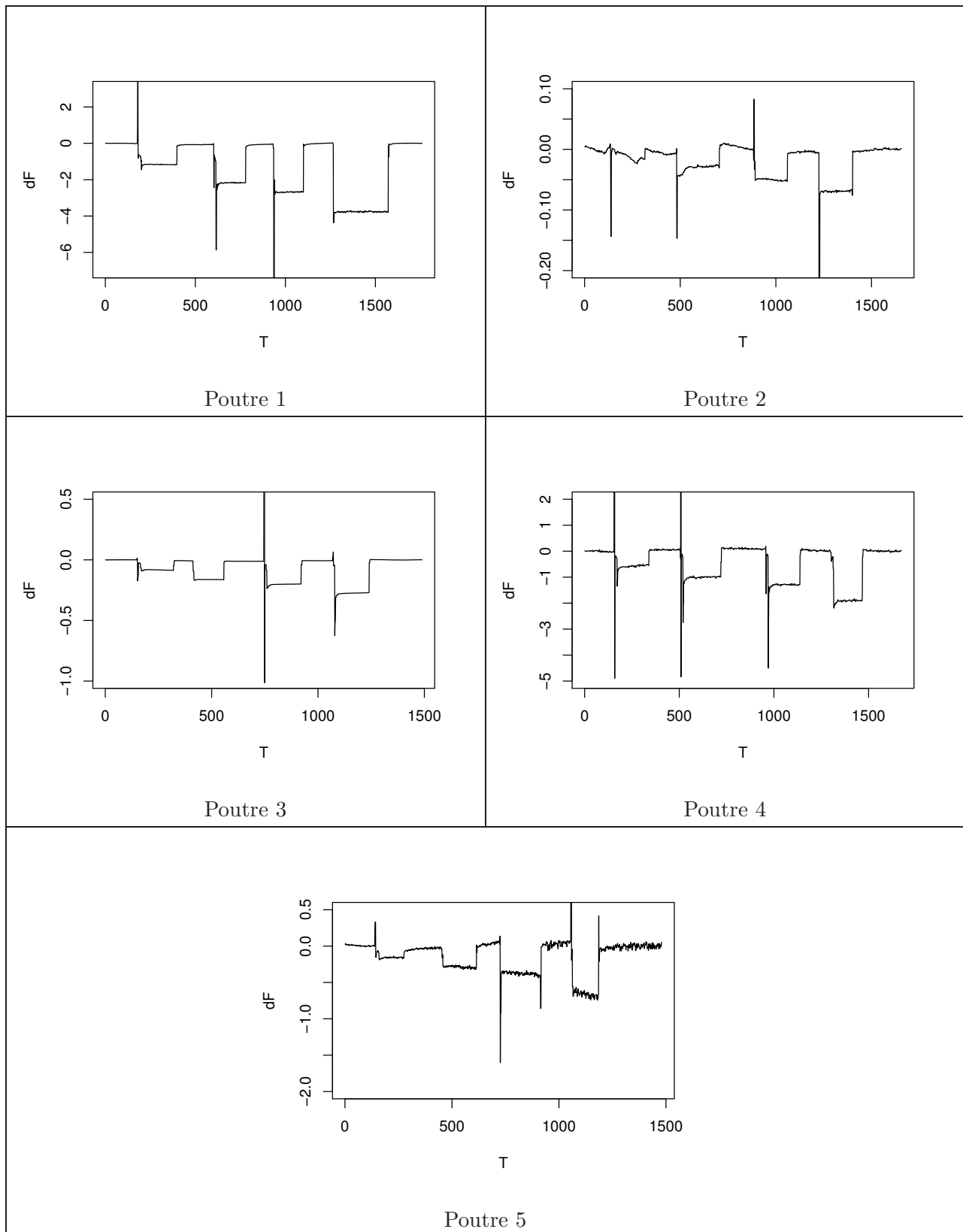


FIG. 4.4 – Réponses obtenues sous CO_2 (environ 1%, 2%, 3%, 4%) dans l'azote dont les dérives ont été soustraites.

4.2.4 Extraction des données

Pour chaque poutre, une même courbe regroupe les variations relatives de fréquence de résonance mesurées lors des expériences sous hélium et dioxyde de carbone. La figure.4.5 permet d'évaluer l'évolution de la fréquence de résonance en fonction de la masse volumique du mélange de gaz en présence. Les pentes de chaque courbe obtenue sont estimées grâce à des régressions linéaires. Elles sont à comparer avec le modèle. Ces pentes représentent la variation relative de fréquence par $kg.m^{-3}$. Elles permettent de voir que les poutres ayant les plus grands rapports largeur sur épaisseur sont les plus sensibles comme prévu en théorie selon l'équation.4.19.

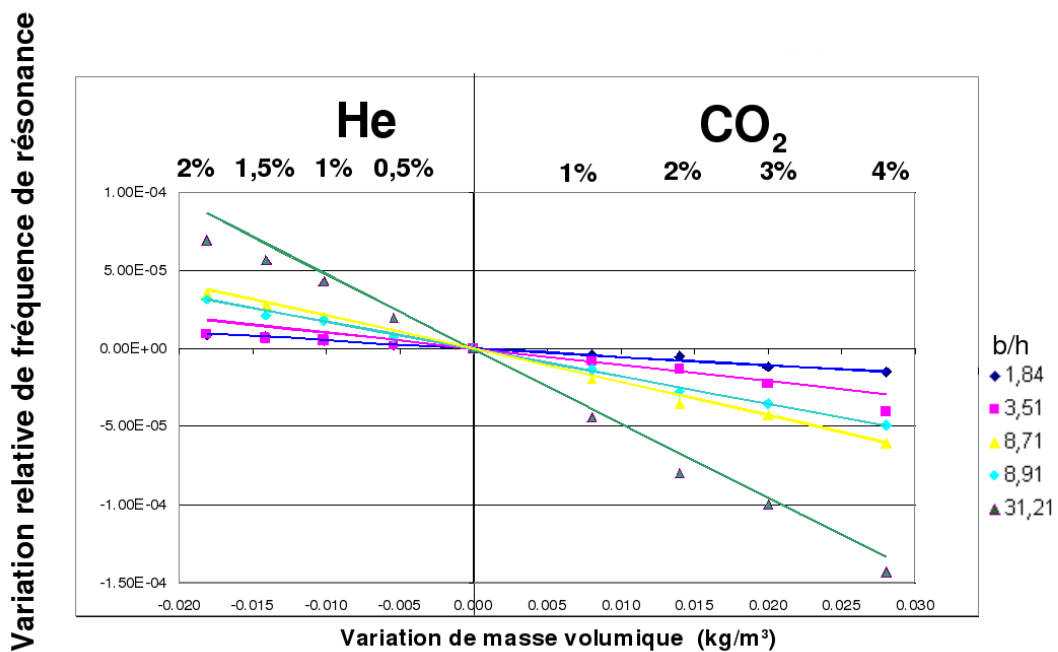


FIG. 4.5 – Variations relatives de fréquence en fonction de la masse volumique du fluide.

4.2.5 Comparaison théorie et expérience

Le modèle analytique est appliqué à chaque poutre en négligeant le changement de viscosité. Les pentes ainsi obtenues sont tracées sur la figure.4.6 et comparées aux pentes mesurées. Les écarts entre théorie et mesures obtenus sur la figure peuvent être reliés aux erreurs engendrées par la précision des débitmètres.

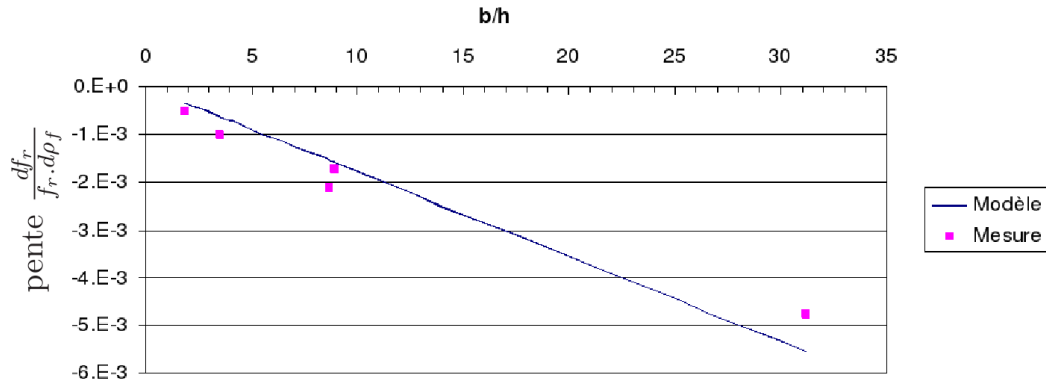


FIG. 4.6 – Comparaison entre le modèle (equation.4.19) et les mesures (fig.4.3 et fig.4.4) pour la pente $\frac{df_r}{f_r \cdot d\rho_f}$ (correspondant au rapport de la variation relative de fréquence de résonance et de la variation de la masse volumique du gaz) tracée en fonction du rapport de b sur h

4.2.6 Limite de détection de variation de masse volumique

Le tableau.4.6 recense les variations de fréquence de résonance mesurées lors des expériences sous hélium et dioxyde de carbone. A partir de ces valeurs, il est possible de déterminer la sensibilité des capteurs.

TAB. 4.6 – Variation de fréquence de résonance en fonction de la variation de masse volumique pour l'hélium et le dioxyde de carbone pour les différents capteurs

		<i>He</i>				<i>CO₂</i>			
%		1,87	1,46	1,06	0,55	1,3	2,3	3,2	4,4
ρ_f ($kg \cdot m^{-3}$)		1,111	1,1159	1,1198	1,1246	1,137	1,145	1,152	1,158
$d\rho_f$ ($kg \cdot m^{-3}$)		-0,0181	-0,0141	-0,010	-0,005	0,007	0,015	0,022	0,028
df_r (Hz)	1	1,807	1,489	1,128	0,509	-1,159	-2,089	-2,618	-3,76
	2	0,036	0,031	0,021	0,009	-0,018	-0,019	-0,051	-0,063
	3	0,154	0,121	0,089	0,037	-0,086	-0,155	-0,188	-0,265
	4	1,221	0,825	0,707	0,285	-0,517	-1,055	-1,356	-1,889
	5	0,174	0,129	0,0978	0,039	-0,163	-0,265	-0,440	-0,794

La sensibilité S_{ρ_f} est le rapport entre la variation de fréquence de résonance et la variation de masse volumique et elle s'exprime en $Hz \cdot kg^{-1} \cdot m^3$.

$$S_{\rho_f} = \frac{df_r}{d\rho_f} \quad (4.24)$$

4.2. GÉOMÉTRIES ET SENSIBILITÉS EN FONCTION DE LA FRÉQUENCE DE RÉSONANCE 107

D'un point de vue modèle la sensibilité peut s'exprimer de cette façon :

$$S_{\rho f} = \frac{df_r}{d\rho_f} = -\frac{\pi a_1 b f_r}{8h\rho} \quad (4.25)$$

Le tableau.4.7 regroupe les sensibilités extraites à partir des mesures.

TAB. 4.7 – Sensibilités en $Hz.kg^{-1}.m^3$ calculées pour les différents couples de points ($df_r, d\rho_f$) pour l'hélium et le dioxyde de carbone

ρ_f	<i>He</i>				<i>CO₂</i>			
	1,1119	1,1159	1,1198	1,1246	1,137	1,145	1,152	1,158
1	-99,7	-105,5	-110,1	-95,1	-158,1	-143,9	-121,4	-132,0
2	-2,0	-2,2	-2,0	-1,7	-2,4	-1,3	-2,3	-2,2
3	-8,5	-8,5	-8,6	-6,9	-11,7	-10,6	-8,7	-9,3
4	-67,3	-58,4	-68,9	-53,1	-70,5	-72,6	-62,9	-66,3
5	-9,6	-9,1	-9,5	-7,2	-22,2	-18,2	-20,4	-27,8

Les bruits de mesures évalués lors des expériences sont reportés dans le tableau 4.8. Ce bruit a été évalué en calculant l'écart-type de variation de fréquence de résonance sur 60 points de mesure consécutifs. Pour calculer les limites de détection de gaz, la variation minimale de fréquence de résonance détectable a été choisie comme étant 3 fois le bruit de mesure.

TAB. 4.8 – Limites de détection (LOD) de variations de masse volumique, estimées en g/m^3 , calculées à partir de la sensibilité et du bruit de mesure de chaque poutre.

	$S_{moy} (Hz.kg^{-1}.m^3)$	Bruit (mHz)	LOD $d\rho_f (mg.m^{-3})$
1	-120,78	5,41	136
2	-2,05	1,52	2207
3	-9,15	0,46	146
4	-65,07	22,1	1017
5	-15,55	4,01	737

Le tableau.4.8 montre la moyenne des limites de détections mesurées sur l'ensemble des points selon les différentes poutres. Il apparaît qu'une limite de détection de l'ordre de $0,15g.m^{-3}$ est obtenue pour les poutres de dimensions 20D1 et 120E6. Ceci est la limite de détection de variation masse volumique du mélange binaire.

4.2.7 Limite de détection de concentration

Dans un fluide binaire composé de deux gaz appelé gaz_1 et gaz_2 . Le pourcentage de gaz_1 peut être défini par le nombre de mole de gaz_1 par rapport au nombre total de moles contenues dans

le fluide binaire. Ce pourcentage peut être déduit selon l'équation.4.26. Cette équation permet de relier le pourcentage de gaz_1 en présence dans un fluide à partir de la variation de masse volumique du fluide et des masses volumiques ρ_1 du gaz_1 , et ρ_2 du gaz_2 .

$$x_1 = \frac{d\rho}{\rho_1 - \rho_2} \quad (4.26)$$

La concentration de gaz_1 dans le fluide binaire peut être déduite à partir de l'équation.4.27. La concentration en $g.m^{-3}$ est dépendante de la masse molaire M_1 du composé étudié appelé gaz_1 , du pourcentage molaire (ou volumique) de gaz_1 dans le fluide binaire et du nombre total de moles contenues dans un volume de $V = 1m^3$.

$$C_{g1} = M_1 x_1 \frac{PV}{RT} \quad (4.27)$$

Le tableau.4.9 convertit les limites de détection estimées en terme de variation de masse volumique du tableau.4.8 en limite de détection en terme de concentration pour l'hélium et le dioxyde de carbone dans l'azote.

TAB. 4.9 – Limite de détection en terme de concentration d'hélium ou de CO_2 dans l'azote, estimées en ppm et en mg/m^3

LOD	$d\rho_f$ $g.m^{-3}$	$x_1 ppm$		$C_g mg.m^{-3}$	
		<i>He</i>	<i>CO₂</i>	<i>He</i>	<i>CO₂</i>
1	136	140	209	22	371
2	2207	2278	3396	368	6031
3	146	151	225	24	400
4	1017	1049	1565	169	2778
5	737	761	1135	123	2015

C'est donc une concentration d'hélium $C_g = 23mg.m^{-3}$ correspondant à $140ppm$ et une concentration de CO_2 de $C_g = 371mg.m^3$ correspondant à $209ppm$ qui est envisageable avec le meilleur des 5 capteurs testés.

4.2.8 Géométrie pour une sensibilité envers la viscosité

Dans les paragraphes précédents il a été montré que les réponses des micropoutres étaient beaucoup plus sensibles aux variations de masse volumique que de viscosité. Cela est dû aux dimensions et rapports de forme des micropoutres utilisées. Mais existe-t-il d'autres dimensions et rapports de forme pour lesquels l'influence de la viscosité serait dominante ? Pour ceci, une étude de simulation est faite. La simulation permet de passer en revue les réponses de micropoutres de différentes dimensions soumises à des changements de masse volumique et de viscosité.

D'après l'équation.4.17, le modèle analytique linéarisé se décompose en un terme de masse volumique ($Terme_{\rho} = a_1 b \frac{d\rho_f}{\rho_f}$) et d'un terme de viscosité ($Terme_{\eta} = \frac{a_2 \delta}{2} \frac{d\eta}{\eta}$). Il est intéressant de calculer le rapport de ces deux termes pour connaître quel type de dimensions permet d'être plus sensible à un changement de masse volumique qu'à un changement de viscosité, ainsi que pour connaître les ordres de grandeurs du rapport entre les sensibilités.

Afin d'avoir une géométrie plus sensible aux variations de masse volumique que de viscosité il est nécessaire que le terme Terme ρ soit plus important que le terme Terme η .

$$\frac{Terme_{\rho}}{Terme_{\eta}} = \frac{a_1 b \frac{d\rho_f}{\rho_f}}{a_2 \frac{\delta}{2} \frac{d\eta}{\eta}} \quad (4.28)$$

Pour une variation relative égale des deux paramètres ρ et η l'équation.4.28 devient :

$$\frac{Terme_{\rho}}{Terme_{\eta}} = \frac{2a_1 b}{a_2 \delta} \quad (4.29)$$

Le terme δ est alors remplacé par son expression comme vu équation.4.8 :

$$\frac{Terme_{\rho}}{Terme_{\eta}} = \frac{2a_1 b}{a_2} \sqrt{\frac{\pi \rho_f f_r}{\eta}} \quad (4.30)$$

Pour exprimer enfin ce rapport uniquement en fonction de paramètres géométriques, f_r est remplacé par l'expression de f_0 équation.4.2 :

$$\frac{Terme_{\rho}}{Terme_{\eta}} = \frac{2a_1 b}{a_2} \sqrt{\frac{\pi \rho_f \frac{h}{2\pi} \left(\frac{\lambda_0}{L}\right)^2 \sqrt{\frac{E}{12\rho}}}{\eta}} \quad (4.31)$$

L'équation.4.31 permet de voir que plus h est grand, b est grand et L est petit, plus le $Terme_{\rho}$ sera dominant.

Quelques applications numériques permettant d'apprécier les ordres de grandeurs sont présentées dans les tableaux 4.10, 4.11 et 4.12.

Les résultats de ces applications numériques permettent de voir que plus la poutre sera longue fine et étroite et plus le rapport entre la sensibilité vis-à-vis de la masse volumique et de la viscosité s'amointrit. Cela s'explique facilement d'après l'étude des différents termes. Le $Terme_{\rho}$ dépend uniquement de b alors que le terme $Terme_{\eta}$ dépend de δ noté équation.4.8 qui évolue comme l'inverse de la racine de la fréquence de résonance f_r .

TAB. 4.10 – Rapport entre les termes $Terme_\rho$ et $Terme_\eta$ pour $h = 10\mu m$, $5h < b < 10h$, $25h < L < 100h$

$b(\mu m) \setminus L(\mu m)$	250	400	550	700	850	1000
50	5,81	3,63	2,64	2,07	1,70	1,45
60	6,97	4,36	3,17	2,49	2,05	1,74
70	8,13	5,08	3,69	2,90	2,39	2,03
80	9,30	5,81	4,22	3,32	2,73	2,32
90	10,4	6,53	4,75	3,73	3,07	2,61
100	11,6	7,26	5,28	4,15	3,41	2,90

TAB. 4.11 – Rapport entre les termes $Terme_\rho$ et $Terme_\eta$ pour $h = 50\mu m$, $5h < b < 10h$, $25h < L < 100h$

$b(\mu m) \setminus L(mm)$	1,250	2	2,75	3,50	4,25	5
250	13,0	8,12	5,91	4,64	3,82	3,25
300	15,6	9,75	7,09	5,57	4,58	3,89
350	18,2	11,3	8,27	6,49	5,35	4,54
400	20,8	12,9	9,45	7,42	6,11	5,19
450	23,3	14,6	10,6	8,35	6,88	5,84
500	25,9	16,2	11,8	9,28	7,64	6,49

TAB. 4.12 – Rapport entre les termes $Terme_\rho$ et $Terme_\eta$ pour $h = 100\mu m$, $5h < b < 10h$, $25h < L < 100h$

$b(mm) \setminus L(mm)$	2,5	4	5,5	7	8,5	10
0,5	18,3	11,4	8,35	6,56	5,40	4,59
0,6	22,0	13,7	10,0	7,88	6,48	5,51
0,7	25,7	16,0	11,7	9,19	7,57	6,43
0,8	29,4	18,3	13,3	10,50	8,65	7,35
0,9	33,0	20,6	15,0	11,8	9,73	8,27
1	36,7	22,9	16,7	13,1	10,8	9,18

Pour que le $Terme_\eta$ soit prédominant, il faut donc une poutre de très faible fréquence de résonance f_r et que le $Terme_\rho$ soit très petit (b très petit). f_r étant faible pour des épaisseurs fines et de grandes longueurs, les résultats sont conformes.

4.3 Géométries et sensibilités en fonction du facteur de qualité

Le modèle analytique issu de la linéarisation du modèle de Sader-Maali permet également d'exprimer la variation relative de facteur de qualité en fonction des variations relatives de masse volumique et de viscosité (Annexe B).

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{Q} = & -\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\pi a_1 b_2 \rho_f \delta}{8 b_1 \rho h} - \frac{a_2 \pi \rho_f \delta}{8 \rho h} - \frac{3 \pi a_1 \rho_f b}{8 \rho h} - \frac{b_2 \delta}{b_1 b} - \frac{\pi^2 a_1 a_2 \rho_f^2 b \delta}{(8 \rho h)^2} \right) \frac{d\rho_f}{\rho_f} \\ & - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{b_2 \delta}{b_1 b} - \frac{16 \rho_f \delta}{\rho h} \right) \frac{d\eta}{\eta} \end{aligned} \quad (4.32)$$

Cette équation peut-être simplifiée au premier ordre :

$$\frac{dQ}{Q} = -\frac{1}{2} \left(\frac{d\rho_f}{\rho_f} + \frac{d\eta}{\eta} \right) \quad (4.33)$$

Afin d'étudier la validité de l'équation simplifiée 4.33 des simulations pour une gamme de poutre ont été faites. Dans la gamme de poutre simulée d'épaisseur $h = 10\mu m$, $50\mu m$ ou $100\mu m$ pour des largeurs b comprises entre $5h$ et $10h$ des longueurs comprises entre $25h$ et $100h$, seules les poutres d'épaisseur $h = 10\mu m$ ayant des largeurs inférieures à $8h$ et des longueurs supérieure à $50h$ montre une différence de plus de 10%. Toutefois cette simplification n'est possible que parce que nous étudions des variations dans des gaz, dans des milieux liquides les termes négligés cette fois ne peuvent plus l'être.

4.3.1 Comparaison modèle de Sader et modèle linéarisé analytique

Cette partie s'intéresse à la différence obtenue entre le modèle complet de Sader-Maali et la linéarisation qui a été faite. L'étude de variation relative du facteur de qualité a été faite pour 1% de variation relative de masse volumique et ensuite pour 1% de variation relative de viscosité.

Les figures.4.7 et 4.8 montrent l'écart relatif obtenu entre les modèles pour des variations relatives de masse volumique et de viscosité. Cet écart relatif n'est jamais de plus de 10% pour les géométries considérées avec l'épaisseur h valant $10\mu m$, $50\mu m$, et $100\mu m$, les largeurs valant entre $5h$ et $10h$, puis les longueurs comprises entre $25h$ et $100h$. La linéarisation est donc valable pour les géométries considérées et les gammes de variations de masse volumique et viscosité.

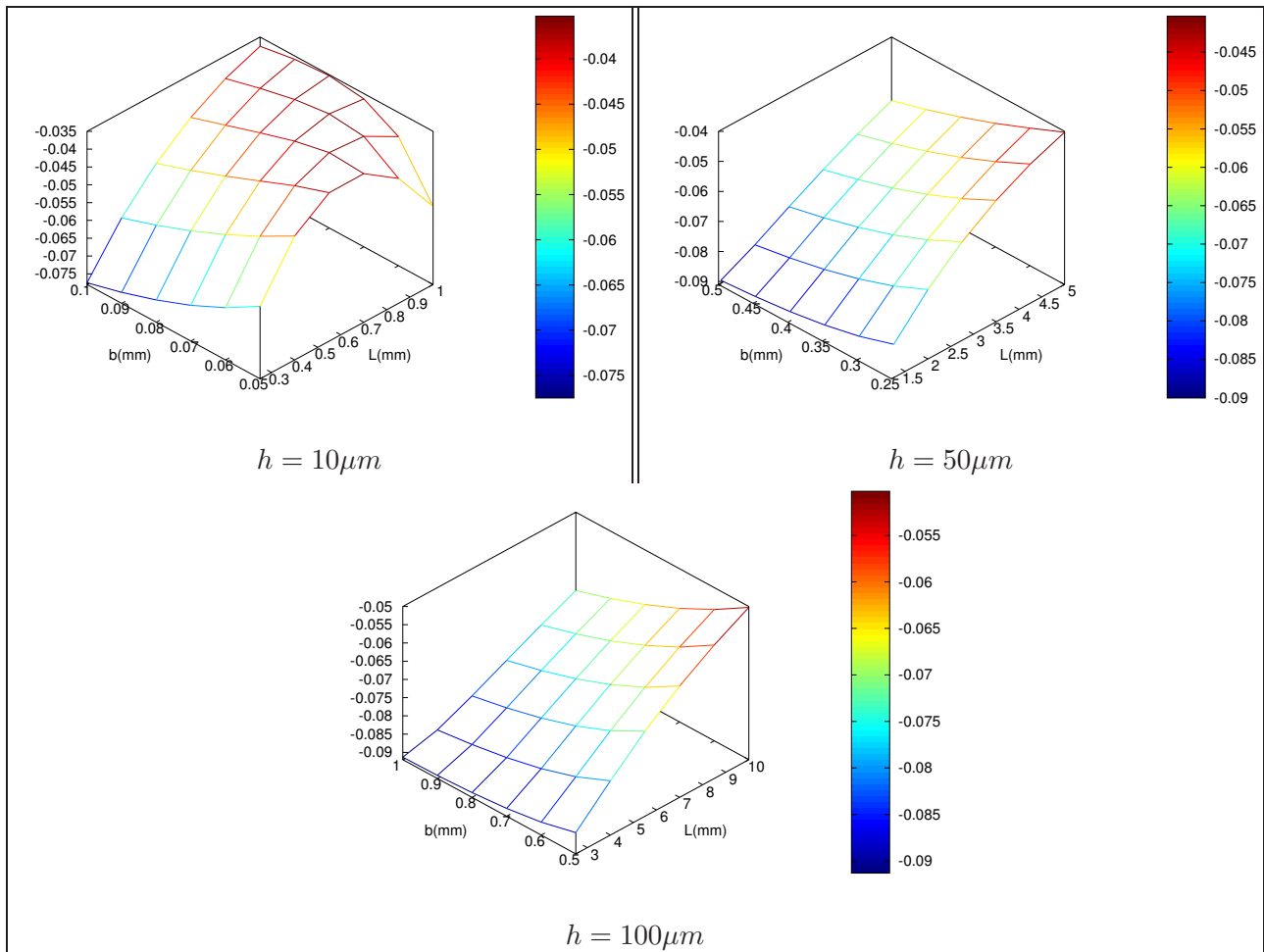


FIG. 4.7 – Ecart relatifs entre les simulations de $\frac{dQ}{Q}$ faites à partir du modèle de Sader et du modèle analytique pour un changement de masse volumique de 1% par rapport à l'azote

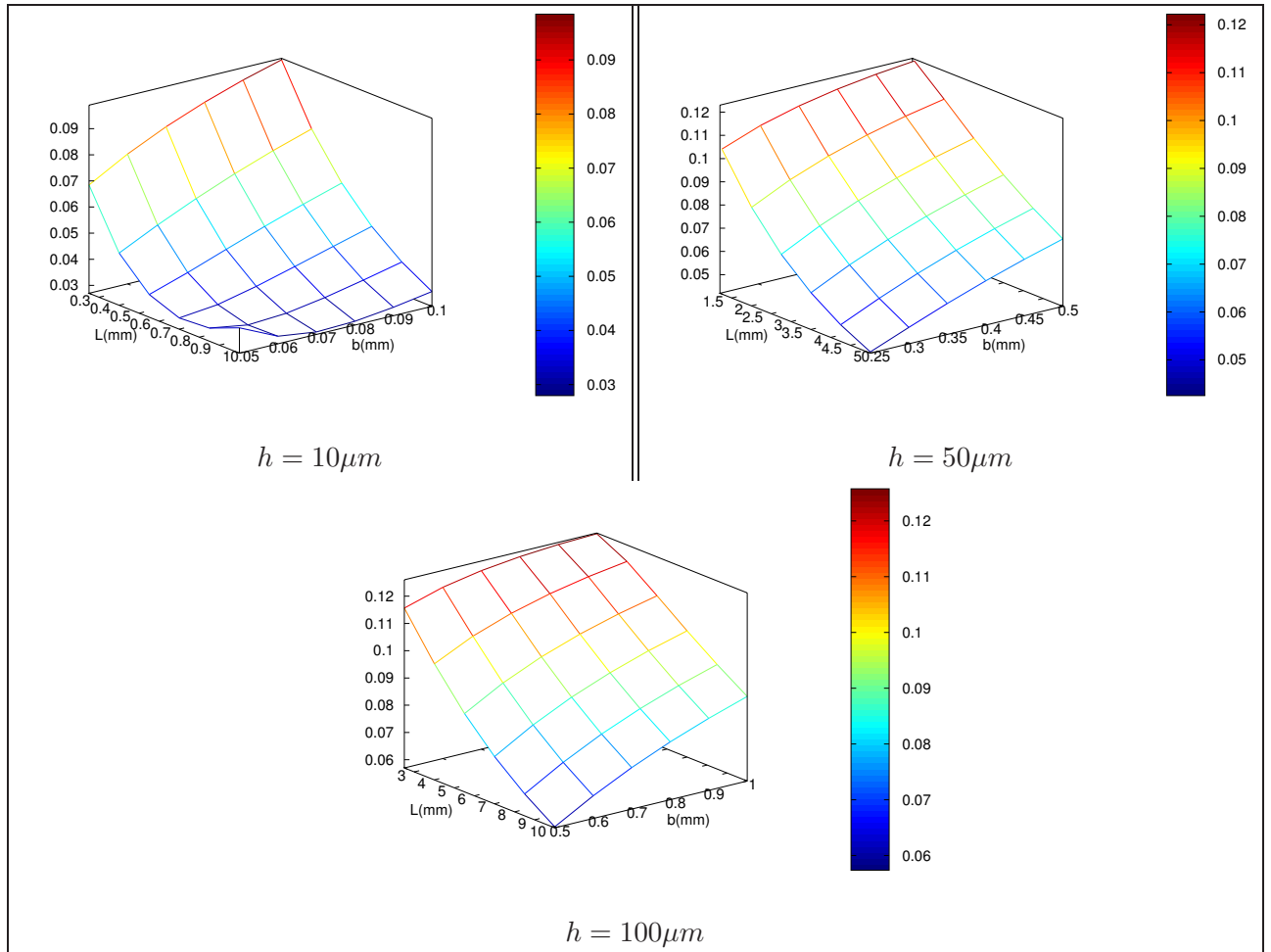
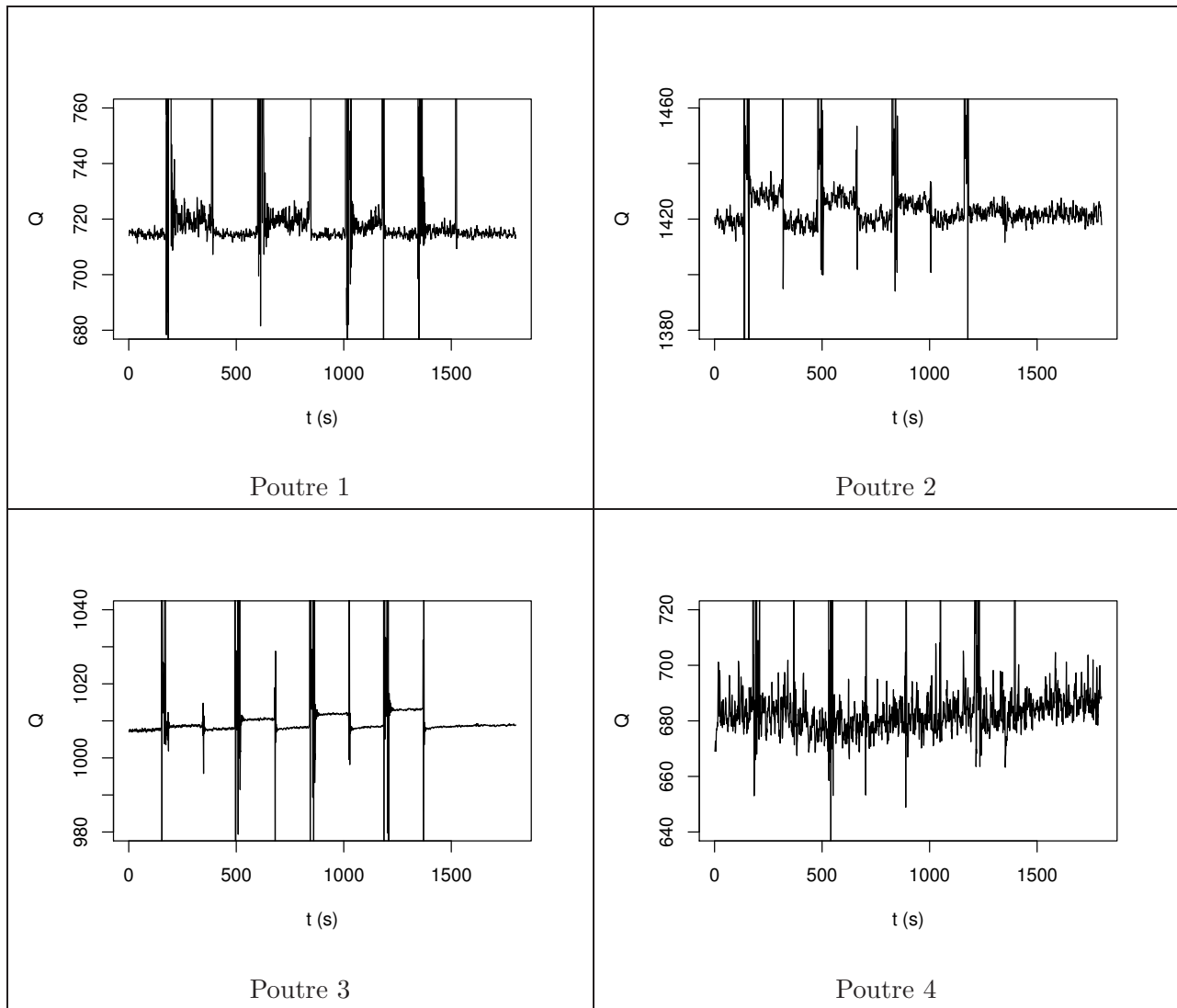


FIG. 4.8 – Écarts relatifs entre les simulations de $\frac{dQ}{Q}$ faites à partir du modèle de Sader et du modèle analytique pour un changement de viscosité de 1% par rapport à l'azote

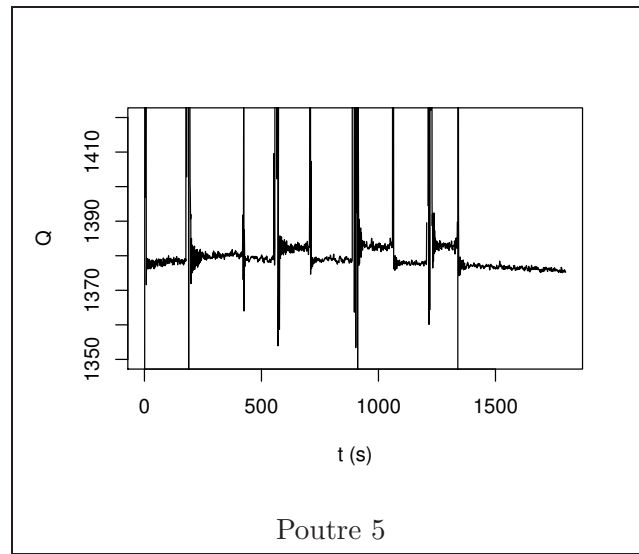
4.3.2 Azote / Hélium

La figure.4.9 représente un exemple de 5 courbes montrant l'allure des changements de facteur de qualité typiques des micropoutres (mêmes expériences que celles ayant servies à la mesure de variation relative de fréquence de résonance). L'estimation du facteur de qualité a été faite grâce à la régression effectuée sur la phase telle que présentée dans la section 6, "Traitement des données", du chapitre 2.



(a) Première partie

FIG. 4.9 – Facteur qualité obtenu après régression effectuée sur la phase du spectre des réponses obtenues sous hélium (environ 2%, 1,5%, 1% et 0,5%) dans l'azote.

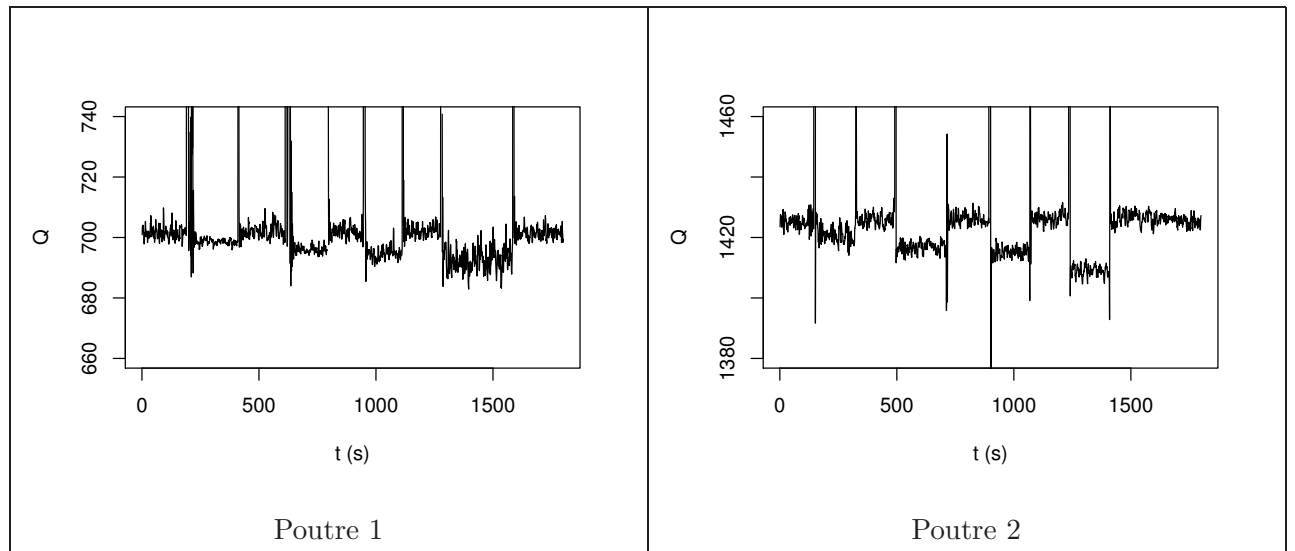


(b) Seconde partie

FIG. 4.9 – Facteur qualité obtenu après régression effectuée sur la phase du spectre des réponses obtenues sous hélium (environ 2%, 1,5%, 1% et 0,5%) dans l'azote.

4.3.3 Azote / Dioxyde de carbone

La figure.4.10 représente de la même manière l'estimation du facteur de qualité sur les expériences faites avec les mélanges d'azote et dioxyde de carbone à 1%, 2%, 3%, 4%.



(a) Première partie

FIG. 4.10 – Facteurs de qualité obtenus par régression effectuée sur la phase du spectre des réponses des micropoutres sous CO_2 (environ 1%, 2%, 3%, 4%) dans l'azote.

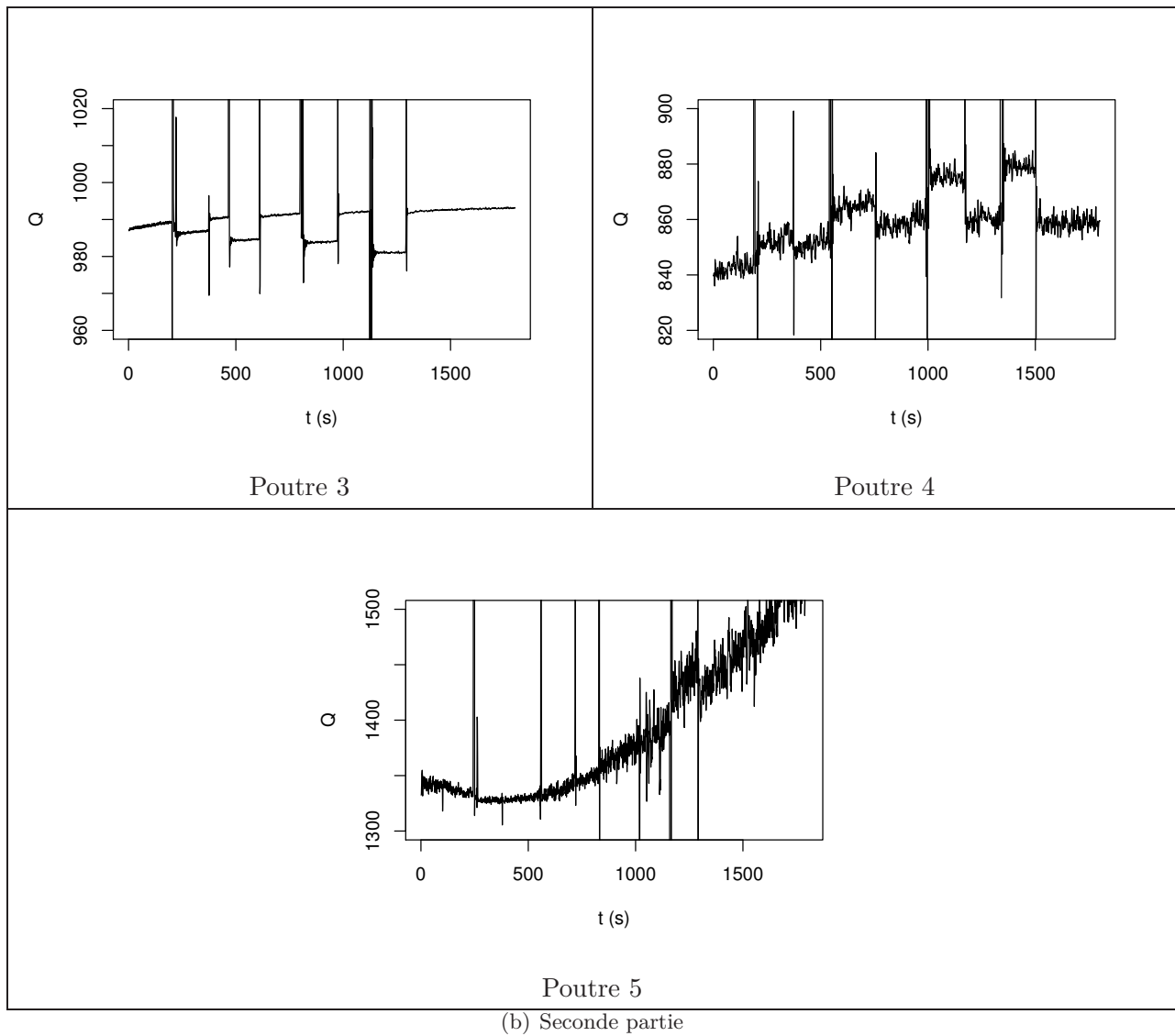


FIG. 4.10 – Facteurs de qualité obtenus par régression effectuée sur la phase du spectre des réponses des micropoutres sous CO_2 (environ 1%, 2%, 3%, 4%) dans l'azote.

Pour la poutre numéro 4, la régression sur la phase montre un facteur de qualité augmentant au fur et à mesure de l'ajout de CO_2 dans l'azote. Au vu de l'ensemble des résultats, cette courbe semble erronée et due principalement à une erreur lors de la régression. L'analyse de la bande de fréquences de mesures et des points de phase recueilli laisse penser que les points ne sont pas vraiment pris au plus proche du point d'inflexion de phase ce qui jouerait sur le mauvais résultat de la régression.

4.3.4 Extractions de données

Lors de la comparaison des mesures avec le modèle analytique, il est à noter qu'il existe des écarts entre les mesures et le modèle pour les expériences effectuées sous CO_2 . La figure.4.12 montre la variation relative de facteur de qualité en fonction de la variation relative de masse volumique. La géométrie dans ce cas ne semble pas réellement un facteur de sensibilité pour les gammes de dimensions de micropoutres utilisées. Les valeurs concernant la poutre numéro 4 ne sont pas tracées.

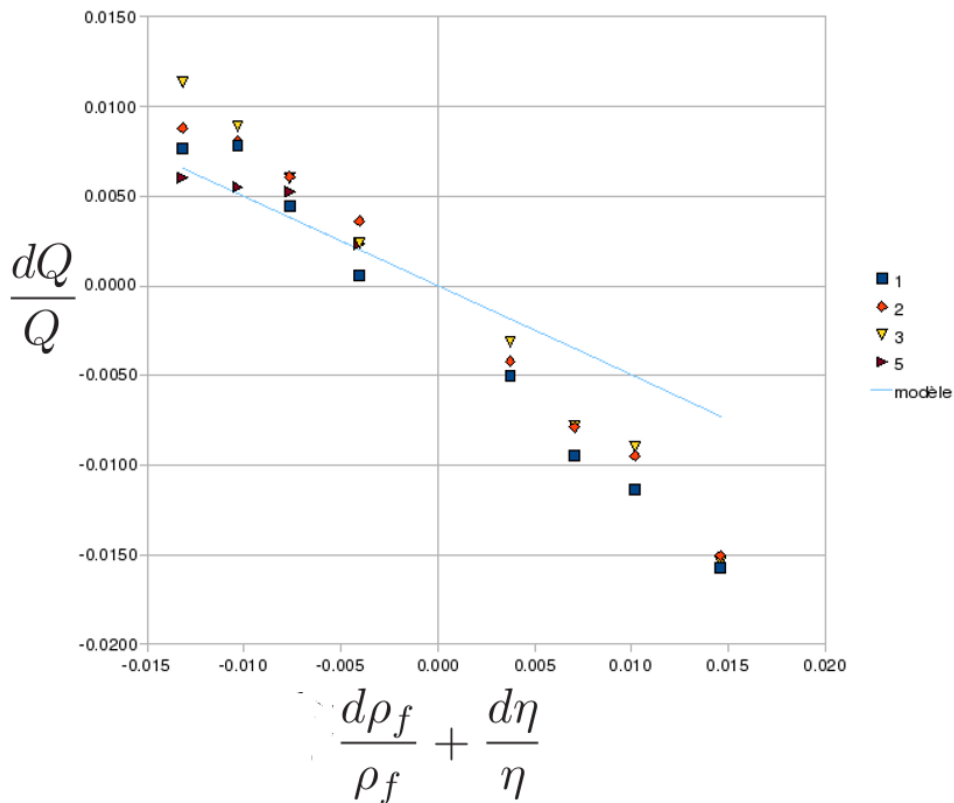


FIG. 4.11 – Variations relatives de facteur de qualité Q_{vis} en fonction de la variation relative de masse volumique ajoutée la celle de viscosité.

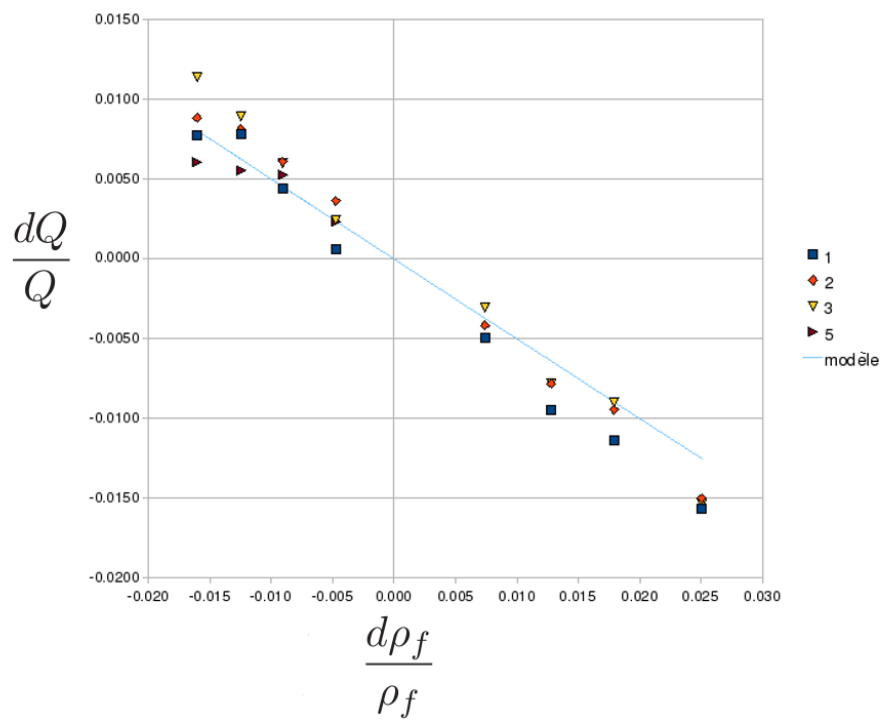


FIG. 4.12 – Variations relatives de facteur de qualité Q_{vis} en fonction de la variation relative masse volumique du fluide.

Reste que les variations relatives de facteur de qualité en fonction des variations relatives de masses volumiques uniquement, donne une meilleure corrélation entre modèle et expérience. D'après les simulations afin d'obtenir les paramètres physiques de fluide composé de 2 gaz (cf Tableau.4.1), et dans le cas de l'hélium, la variation relative de viscosité est environ 6 fois plus faible que la variation relative de masse volumique. En revanche pour le CO_2 la variation relative de viscosité n'est que 2,5 fois plus faible en absolu. L'estimation faite de la variation de viscosité de l'azote soumis à 1% de CO_2 pourrait donc être erronée d'après les différences obtenues entre les mesures et le modèle.

4.3.5 Limite de détection de variation de masse volumique

Le tableau.4.13 permet de voir les variations relatives de facteur de qualité Q_{vis} en fonction des variations relatives de masse volumique et de viscosité estimées théoriquement. Pour relever les points, la moyenne sur 100 points lors d'un échelon a été prise, afin d'intégrer le bruit qui est très important.

TAB. 4.13 – Variation relative de facteur de qualité en fonction de la variation de masse volumique pour l'hélium, toutes les valeurs de ce tableau sont en 10^{-3}

%	<i>He</i>				CO_2			
	0,55	1,06	1,46	1,87	1,3	2,3	3,2	4,4
$\frac{d\rho_f}{\rho_f} + \frac{d\eta}{\eta}$ (%)	-0,4	-0,76	-1,03	-1,32	0,37	0,71	1,02	1,46
$\frac{d\rho_f}{\rho_f}$ (%)	-0,47	-0,91	-1,25	-1,6	0,74	1,28	1,79	2,51
$\frac{d\eta}{\eta}$ (%)	0,07	0,14	0,22	0,29	-0,37	-0,58	-0,77	-1,05
$\frac{dQ}{Q} 10^{-3}$	<i>He</i>				CO_2			
1	0,54	4,42	7,79	7,7	-5,01	-9,47	-11,3	-15,6
2	3,63	6,07	8,12	8,81	-4,22	-7,86	-9,5	-15,0
3	2,38	6	8,9	11,3	-3,1	-7,83	-9	-15,3
4	17,8	-54,6	-6,16	0,69	23,8	66,0	103	120
5	2,32	5,24	5,51	6,05	0	0	0	0

A partir de la mesure de variation de facteur de qualité, il est possible de calculer la sensibilité. Cette sensibilité est calculé en divisant la variation de facteur de qualité dQ_{vis} par la variation de masse volumique. Le tableau.4.14 permet de voir que les sensibilités obtenues sont très bonnes. Néanmoins, comme le tableau.4.15 le montre, le bruit est tellement important que les limites de détections estimées deviennent très mauvaises.

Le tableau.4.15 permet de calculer la variation de masse volumique minimale détectable pour les 5 poutres utilisées. La limite de détection est ici très haute, ceci est du au bruit important. Ce bruit pourrait peut-être être réduit en changeant la façon d'acquérir le spectre au court du

TAB. 4.14 – Sensibilités calculées pour les différents couples de points ($dQ, d\rho_f$)

$\frac{dQ_{vis}}{d\rho_f}$	1,1119	1,1159	1,1198	1,1246	1,137	1,145	1,152	1,158
1	-346	-449	-351	-82	-487	-532	-457	-451
2	-926	-1095	-1127	-1290	-958	-1034	-894	-1011
3	-1270	-1279	-1187	-902	-818	-1195	-983	-1199
4								
5	-738	-863	-1130	-958				

temps. En effet, pour rappel, la méthode utilisée pour définir le facteur de qualité au cours du temps est basée sur une régression effectuée sur les points de phase du spectre. Pour avoir une mesure de spectre chaque seconde, le nombre de fréquence d'excitation est limité à 8. Une augmentation du nombre de fréquence d'excitation devrait permettre de réaliser une meilleure régression et donc de limiter le bruit sur le facteur de qualité. En deuxième recours, en élargissant la bande de fréquence d'excitation afin de mesurer le pic de résonance à $-3dB$ devrait permettre une amélioration de la mesure, mais prendre plus de points veut dire aussi en prendre moins souvent.

TAB. 4.15 – Limites de détection (LOD) de variations de masse volumique, estimées en g/m^3 , calculées à partir de la sensibilité et du bruit de mesure de chaque poutre.

	$S_{moy} (kg^{-1}.m^3)$		Bruit		$LOD d\rho_f (g.m^{-3})$	
	<i>He</i>	<i>CO₂</i>	<i>He</i>	<i>CO₂</i>	<i>He</i>	<i>CO₂</i>
1	-307	-482	2,07	3,48	20,19	21,65
2	-1110	-974	2,85	1,83	7,70	5,63
3	-1159	-1049	0,26	0,39	0,67	1,11
4						
5	-922		0,82	5,06	2,66	

4.4 Conclusion

L'utilisation de micropoutres sans couche sensible permet de déterminer les concentrations des composants d'un mélange de gaz binaire.

En suivi de fréquence de résonance la sensibilité vis-à-vis de la masse volumique est accrue pour les grands rapports largeur sur épaisseur et la sensibilité vis-à-vis de la viscosité est accrue pour des poutres très longues, très fines et très étroites. La possibilité d'une détection de changement de masse volumique de $0,15g.m^{-3}$ a été estimée. Cette limite pourrait être repoussée en

fabriquant des poutres telles que mentionnées ci-dessus pour accroître la sensibilité vis-à-vis de la masse volumique. Les plus petites mesures effectuées ont été faites dans des mélanges binaires composés d'azote et d'hélium à 0,5% ou de CO_2 à 1%. Les limites de détections font bien sûr intervenir d'autres termes essentiellement dus au bruit de mesure. L'utilisation de ce principe de détection pourrait être un bon moyen de contrôler la masse volumique ou la viscosité d'un mélange gazeux au cours du temps.

Pour le suivi de facteur de qualité, la sensibilité vis à vis de la masse volumique ou de la viscosité ne paraît pas dépendante des géométries pour de petites variations. La détermination du facteur de qualité est plus lourde que le suivi de fréquence dans le sens où une régression doit être effectuée, ce qui, pour avoir des résultats optimum demanderait de nombreux points mais une période d'acquisition de spectre plus importante.

La variation relative de viscosité par rapport à la variation relative de masse volumique étant toujours plus faible pour les mélanges binaires étudiés, il vaut donc mieux privilégier des géométries plus sensible au terme de masse volumique dans ces cas. Il existe peut-être d'autres mélanges, où il serait plus intéressant de favoriser la sensibilité vis-à-vis de la variation de viscosité.

Conclusion

Ces travaux de recherche sont dans la lignée du domaine de recherche du groupe microsystèmes du laboratoire IMS. Après avoir présenté un état de l'art concernant l'utilisation des micropoutres, et la mise en oeuvre des capteurs à l'IMS, des expériences ont été menées sur des matériaux microporeux associés en tant que couches sensibles à des micropoutres. Le but était de tester si un gain en sensibilité par rapport aux polymères était possible. Il a en effet été démontré qu'il était possible d'obtenir de meilleures limites de détection tout en mettant en oeuvre des épaisseurs de couches plus fines. Les limites de détection pour le toluène, l'éthanol et l'humidité sont estimées être sous la barre des 10ppm . Néanmoins les réponses des capteurs ne sont pas linéaires et de plus petites limites de détection auraient peut-être été atteintes si il avait été possible de générer de plus petites variations de concentration. Les notions de chimie et de thermodynamique ainsi que les modèles théoriques de sorption ont dû être maîtrisées pour pouvoir exploiter le mieux possible les résultats obtenus.

Les tests effectués avec les zéolithes et les poutres témoins avaient permis de montrer un effet "parasite" (une variation de fréquence de résonance due à un changement de concentration alors que les poutres n'étaient pas couvertes de zéolithes), qui a donné lieu à l'étude menée avec du dioxyde de carbone et de l'hélium pour déterminer la variation de fréquence de résonance et du facteur de qualité lors d'un changement de masse volumique et de viscosité du fluide environnant.

L'utilisation des micropoutres sans couche sensible a permis de montrer qu'il était possible de déterminer les concentrations d'un mélange binaire de gaz à partir du suivi de la fréquence de résonance et du facteur de qualité. Des linéarisations des modèles de Sader avec les fonctions hydrodynamiques simplifiées de Maali ont permis de poser des modèles analytiques simples prévoyant les variations de fréquence de résonance et de facteur de qualité lorsque le fluide environnant la poutre subit des variations de masse volumique et de viscosité. De plus ces équations permettent de comprendre rapidement comment optimiser les dimensions des micropoutres afin d'augmenter la sensibilité envers les variations de paramètres physiques du fluide. En travaillant sur la fréquence, il a été montré que plus le rapport largeur sur épaisseur est grand, plus la sensibilité de la micropoutre vis à vis d'une variation relative de masse volumique est importante.

Pour les mesures expérimentales divers types de mesures avaient été essayées, d'abord à partir d'un oscillateur réalisé lors d'une thèse précédente, puis d'un phasemètre réalisé au cours de la

thèse permettant de ne suivre qu'un point de fréquence, et enfin, l'extension du principe à un analyseur gain-phase. Cette dernière technique a permis de bien situer le pic de résonance au cours des expériences. La difficulté lors d'une mesure de suivi de fréquence réside dans la nécessité d'avoir un signal propre, fidèle et exploitable afin de pouvoir, dans les mêmes conditions avec plusieurs échantillons, effectuer des comparaisons. De même la ligne à gaz a dû être prise en main et être adaptée aux différentes utilisations. Cette dernière a depuis été refaite dans un but d'être plus simple d'utilisation et optimisée pour les futures mesures.

Puis le traitement d'un grand nombre de données (traçés, régressions, relevés des valeurs (df_r)) a nécessité la production de logiciels qui ont eux-mêmes nécessité la prise en main du système d'exploitation *Linux*, des commandes systèmes *bash* et des outils mathématiques et statistiques *Octave* et *R* notamment. Les logiciels, sous forme de scripts, permettent alors de traiter aisément et rapidement un grand nombre de données de différentes façons (suivi de phase à fréquence fixe, régressions sur l'amplitude ou la phase).

Perspectives

Dans la suite de ces études, pour l'utilisation sans couche sensible, il serait intéressant de disposer de micropoutres dont les dimensions seraient optimisées pour la détection de variation de masse volumique du fluide. Il serait ainsi possible de réduire de façon non négligeable les limites de détections. De plus, une nouvelle installation devrait permettre la caractérisation de fluide à plus de deux composants. A terme, ce dispositif sans couche pourrait permettre de contrôler en temps réel les propriétés physiques d'un mélange de fluide afin de s'assurer de la bonne composition de celui-ci.

Les zéolithes sont de bons candidats pour sorber efficacement des composés volatils. Du fait de l'allure non linéaire des réponses obtenues, il serait intéressant de réussir à générer de bien plus faibles concentrations (avec un azote pur pour la ligne de base), afin d'améliorer les limites de détection. De plus, au lieu de se borner à leur utilisation en tant que couche sensible, les zéolithes devrait pouvoir se substituer au silicium pour la structure de la micropoutre.

L'intégration des micropoutres dans un systèmes autonome, portable et tenant dans un boîtier unique pourrait être envisagé. Cela consisterait en l'utilisation de processeur gérant l'excitation, la mesure et le traitement de l'information. A terme cela pourrait introduire les micropoutres dans le domaine des réseaux de capteurs sans fil dont les applications sont très nombreuses.

Aussi, le potentiel des micropoutres quant à leurs dépendances envers les paramètres physiques de fluide devrait leur permettre de prendre une place dans le domaine de la rhéologie, science dans laquelle la mesure des paramètres physiques des fluides est importante.

Bibliographie

- [1] Sreepriya Velanki, Shantell Kelly, Thomas Thundat, Diane A. Blake, and Hai-Feng Ji. Detection of cd(ii) using antibody-modified microcantilever sensors. *Ultramicroscopy*, 107(12) :1123 – 1128, 2007.
- [2] Yongjing Liu Xinxin Li Zhenxing Cheng Zhixiang Zhang, Guomin Zuo and Haitao Yu. Nanogram per milliliter-level immunologic detection of alpha-fetoprotein with integrated rotating-resonance microcantilevers for early-stage diagnosis of hepatocellular carcinoma. *Biomedical Microdevices*, 11 :183–191, 2009.
- [3] Sepaniak M., Datskos P., Lavrik N., and Tipple C. Microcantilever transducers : A new approach in sensor technology. *Analytical Chemistry*, 74 :568A–575A, 2002.
- [4] Karen M. Goeders, Jonathan S. Colton, and Lawrence A. Bottomley. Microcantilevers : Sensing chemical interactions via mechanical motion. *Chemical Reviews*, 108(2) :522–542, 2008.
- [5] Frédéric Lochon, Isabelle Dufour, and Dominique Rebière. A microcantilever chemical sensors optimization by taking into account losses. *Sensors and Actuators B*, Vol 118 :292–296, 2006.
- [6] Cyril Vancura, Isabelle Dufour, Stephen M. Heinrich, Fabien Josse, and Andreas Hierlemann. Analysis of resonating microcantilevers operating in a viscous liquid environment. *Sensors and Actuators A : Physical*, 141(1) :43 – 51, 2008.
- [7] Z. J. Davis, G. Abadal, O. Kuhn, O. Hansen, F. Grey, and A. Boisen. Fabrication and characterization of nanoresonating devices for mass detection. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 18(2) :612–616, 2000.
- [8] Gayatri Keskar, Bevan Elliott, Jay Gaillard, Malcolm J. Skove, and Apparao M. Rao. Using electric actuation and detection of oscillations in microcantilevers for pressure measurements. *Sensors and Actuators A : Physical*, 147(1) :203 – 209, 2008.
- [9] Alun J Harris James S Burdess Sunil Rana, Pedro M Ortiz and Calum J McNeil. An electrostatically actuated cantilever device capable of accurately calibrating the cantilever on-chip for afm-like applications. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 19 :045012, 2009.
- [10] Tamika L. Wilson, Gossett A. Campbell, and Raj Mutharasan. Viscosity and density values from excitation level response of piezoelectric-excited cantilever sensors. *Sensors and Actuators A : Physical*, 138(1) :44 – 51, 2007.
- [11] Jeong Woo Yi, Wan Y. Shih, and Wei-Heng Shih. Effect of length, width, and mode on the mass detection sensitivity of piezoelectric unimorph cantilevers. *Journal of Applied Physics*, 91(3) :1680–1686, 2002.
- [12] J Vázquez J L Sánchez-Rojas P Sanz, J Hernando. Laser vibrometry and impedance characterization of piezoelectric microcantilevers. *J. Micromech. Microeng.*, 17(5) :931, 2007.
- [13] Dirk Lange, Christoph Hagleitner, Andreas Hierlemann, Oliver Brand, and Henry Baltes. Complementary metal oxide semiconductor cantilever arrays on a single chip ; mass-sensitive detection of volatile organic compounds. *Analytical Chemistry*, 74(13) :3084–3095, 2002.
- [14] Tzv. Ivanov, T. Gotszalk, P. Grabiec, E. Tomerov, and I. W. Rangelow. Thermally driven micromechanical beam with piezoresistive deflection readout. *Microelectronic Engineering*, 67-68 :550 – 556, 2003. Proceedings of the 28th International Conference on Micro- and Nano-Engineering.
- [15] L. Bellon. Thermal noise of microcantilevers in viscous fluids. *Journal of Applied Physics*, 104(10) :104906, 2008.
- [16] Jungchul Lee, Fabian Goericke, and William P. King. Temperature-dependent thermomechanical noise spectra of doped silicon microcantilevers. *Sensors and Actuators A : Physical*, 145-146 :37 – 43, 2008.
- [17] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Rugar. Frequency modulation detection using high-q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *Journal of Applied Physics*, 69(2) :668–673, 1991.

- [18] L. Y. Beaulieu, Michel Godin, Olivier Laroche, Vincent Tabard-Cossa, and Peter Grütter. Calibrating laser beam deflection systems for use in atomic force microscopes and cantilever sensors. *Applied Physics Letters*, 88(8) :083108, 2006.
- [19] Kirill Zinoviev, Carlos Dominguez, Jose Antonio Plaza, Víctor Javier Cadarso Busto, and Laura M. Lechuga. A novel optical waveguide microcantilever sensor for the detection of nanomechanical forces. *J. Lightwave Technol.*, 24(5) :2132, 2006.
- [20] Jorge Amírola, Angel Rodríguez, Luis Castañer, J.P. Santos, J. Gutiérrez, and M.C. Horrillo. Micromachined silicon microcantilevers for gas sensing applications with capacitive read-out. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 111-112 :247 – 253, 2005.
- [21] S. Chatzandroulis, A. Tserepi, D. Goustouridis, P. Normand, and D. Tsoukalas. Fabrication of single crystal si cantilevers using a dry release process and application in a capacitive-type humidity sensor. *Microelectronic Engineering*, 61-62 :955 – 961, 2002.
- [22] L. Gammelgaard, P. A. Rasmussen, M. Calleja, P. Vettiger, and A. Boisen. Microfabricated photoplastic cantilever with integrated photoplastic/carbon based piezoresistive strain sensor. *Applied Physics Letters*, 88(11) :113508, 2006.
- [23] S. Dohn, O. Hansen, and A. Boisen. Cantilever based mass sensor with hard contact readout. *Applied Physics Letters*, 88(26) :264104, 2006.
- [24] Xiaoyuan Xia, Zhixiang Zhang, and Xinxin Li. A latin-cross-shaped integrated resonant cantilever with second torsion-mode resonance for ultra-resoluble bio-mass sensing. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 18(3) :035028, 2008.
- [25] K. Kobayashi, H. Yamada, and K. Matsushige. Resonance tracking ultrasonic atomic force microscopy. *Surface and Interface Analysis*, 33, 2002.
- [26] Margarita Narducci, Eduard Figueras, María José Lopez, Isabel Gràcia, Joaquin Santander, Peter Ivanov, Luis Fonseca, and Carles Cané. Sensitivity improvement of a microcantilever based mass sensor. *Microelectronic Engineering*, 86(4-6) :1187 – 1189, 2009.
- [27] T Lalinský, E Burian, M Drzík, S Hascík, Z Mozolová, and J Kuzmík. Thermal actuation of a gaas cantilever beam. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 10(2) :293, 2000.
- [28] R.H. Ibbotson, R.J. Dunn, V. Djakov, P. Ko Ferrigno, and S.E. Huq. Polyimide microcantilever surface stress sensor using low-cost, rapidly-interchangeable, spring-loaded microprobe connections. *Microelectronic Engineering*, 85(5-6) :1314 – 1317, 2008.
- [29] H. Birol, M. Boers, T. Maeder, G. Corradini, and P. Ryser. Design and processing of low-range piezoresistive LTCC force sensors. In *XXIX International Conference of IMAPS Poland, Koszalin*, pages 385–388, 2005.
- [30] H Kumazaki, S Inaba, and K Hane. Pressure dependence of resonance characteristics of the microcantilever fabricated from optical fiber. *Vacuum*, 47(6-8) :475 – 477, 1996.
- [31] Zachary J. Davis and Anja Boisen. Aluminum nanocantilevers for high sensitivity mass sensors. *Applied Physics Letters*, 87(1) :013102, 2005.
- [32] Y. Cui, H. . Meng, J. Wang, E. . Shi, and L. . Wang. Microforce sensors based on pt/pzt/pt thin films. *Guangxue Jinqmi Gongcheng/Optics and Precision Engineering*, 15(9) :1404–1409, 2007.
- [33] Chengkuo Lee, Toshihiro Itoh, Ryutaro Maeda, and Tadatomo Suga. Characterization of micromachined piezoelectric pzt force sensors for dynamic scanning force microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 68(5) :2091–2100, 1997.
- [34] F.R. Blom, S. Bouwstra, M.C. Elwenspoek, and J.H.J. Fluitman. Dependence of the quality factor of micromachined silicon beam resonators on pressure and geometry. *Journal of vacuum science and technology B : microelectronics, processing and phenomena*, 10(1) :19–26, 1992.
- [35] J. Mertens, E. Finot, T. Thundat, A. Fabre, M.H. Nadal, V. Eyraud, and E. Bourillot. Effects of temperature and pressure on microcantilever resonance response. *Ultramicroscopy*, 97(1-4) :119 – 126, 2003.
- [36] John Elie Sader. Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope. *Journal of Applied Physics*, 84(1) :64–76, 1998.
- [37] Abdelhamid Maali, Cedric Hurth, Rodolphe Boisgard, Cedric Jai, Touria Cohen-Bouhacina, and Jean-Pierre Aime. Hydrodynamics of oscillating atomic force microscopy cantilevers in viscous fluids. *Journal of Applied Physics*, 97(7) :074907, 2005.

- [38] Sudipta Basak, Arvind Raman, and Suresh V. Garimella. Hydrodynamic loading of microcantilevers vibrating in viscous fluids. *Journal of Applied Physics*, 99(11) :114906, 2006.
- [39] Franz Keplinger Christian Riesch, Erwin K. Reichel and Bernhard Jakoby. Characterizing vibrating cantilevers for liquid viscosity and density sensing. *Journal of Sensors*, vol. 2008, 2008.
- [40] Naser Belmiloud, Isabelle Dufour, Annie Colin, and Liviu Nicu. Rheological behavior probed by vibrating microcantilevers. *Applied Physics Letters*, 92(4) :041907, 2008.
- [41] Sumio Hosaka, Takafumi Chiyoma, Ayumi Ikeuchi, Haruki Okano, Hayato Sone, and Takashi Izumi. Possibility of a femtogram mass biosensor using a self-sensing cantilever. *Current Applied Physics*, 6(3) :384 – 388, 2006.
- [42] Michel Godin, Andrea K. Bryan, Thomas P. Burg, Ken Babcock, and Scott R. Manalis. Measuring the mass, density, and size of particles and cells using a suspended microchannel resonator. *Applied Physics Letters*, 91(12) :123121, 2007.
- [43] Dongkyu Lee, Nayoung Shin, Kun-Hong Lee, and Sangmin Jeon. Microcantilevers with nanowells as moisture sensors. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 137(2) :561 – 565, 2009.
- [44] Jia Zhou, Po Li, Song Zhang, Yiping Huang, Pengyuan Yang, Minhang Bao, and Gang Ruan. Self-excited piezoelectric microcantilever for gas detection. *Microelectronic Engineering*, 69(1) :37 – 46, 2003.
- [45] Xiaolei Shi, Qi Chen, Ji Fang, Koday Varahramyan, and Hai-Feng Ji. Al₂O₃-coated microcantilevers for detection of moisture at ppm level. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 129(1) :241 – 245, 2008.
- [46] Silicon made resonant microcantilever : Dependence of the chemical sensing performances on the sensitive coating thickness. *Materials Science and Engineering : C*, 26(2-3) :348 – 353, 2006.
- [47] Adam R. Krause, Charles Van Neste, Larry Senesac, Thomas Thundat, and Eric Finot. Trace explosive detection using photothermal deflection spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 103(9) :094906, 2008.
- [48] L. A. Pinnaduwege, T. Thundat, J. E. Hawk, D. L. Hedden, P. F. Britt, E. J. Houser, S. Stepnowski, R. A. McGill, and D. Bubb. Detection of 2,4-dinitrotoluene using microcantilever sensors. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 99(2-3) :223 – 229, 2004.
- [49] Larry Senesac and Thomas G. Thundat. Nanosensors for trace explosive detection. *Materials Today*, 11(3) :28 – 36, 2008.
- [50] Xiaohu Xu, Thomas G. Thundat, Gilbert M. Brown, and Hai-Feng Ji. Detection of Hg²⁺ using microcantilever sensors. *Analytical Chemistry*, 74(15) :3611–3615, 2002.
- [51] Hai-Feng Ji, Eric Finot, Reza Dabestani, Thomas Thundat, Gilbert M Brown, and Phillip F Britta. *Chem. Commun.*, pages 457–458, 2000.
- [52] B. Ilic, D. Czaplewski, H. G. Craighead, P. Neuzil, C. Campagnolo, and C. Batt. Mechanical resonant immunospecific biological detector. *Applied Physics Letters*, 77(3) :450–452, 2000.
- [53] Wenmiao Shu, Ernest D. Laue, and Ashwin A. Seshia. Investigation of biotin-streptavidin binding interactions using microcantilever sensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 22(9-10) :2003 – 2009, 2007.
- [54] Gautsch S., Staufer U., Akiyama T., Hidber H.R., Tonin A., Howald L., Muller D., Niedermann P., and De Rooij N.F. Miniaturized atomic force microscope for planetary exploration. *European Space Agency, (Special Publication) ESA SP*, (480) :11–16, 2001.
- [55] David Bullen, Sung-Wook Chung, Xuefeng Wang, Jun Zou, Chad A. Mirkin, and Chang Liu. Parallel dip-pen nanolithography with arrays of individually addressable cantilevers. *Applied Physics Letters*, 84(5) :789–791, 2004.
- [56] Toshihiro Itoh, Shingo Kawamura, Kenichi Kataoka, and Tadatomo Suga. Electroplated ni microcantilever probe with electrostatic actuation. *Sensors and Actuators A : Physical*, 123-124 :490 – 496, 2005.
- [57] Groupe ESIEE <http://www.esiee.fr/>.
- [58] Davis, Mark E., Lobo, and Raul F. Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chemistry of Materials*, 4 :756–768, 1992.
- [59] Isao Sasaki, Hiroshi Tsuchiya, Masateru Nishioka, Masayoshi Sadakata, and Tatsuya Okubo. Gas sensing with zeolite-coated quartz crystal microbalances—principal component analysis approach. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 86(1) :26 – 33, 2002.
- [60] Xiaowen Xu, Jing Wang, and Yingcai Long. Zeolite-based materials for gas sensors. *Sensors*, 6(12) :1751–1764, 2006.
- [61] K. Sahner, G. Hagen, D. Schönauer, S. Reiß, and R. Moos. Zeolites – versatile materials for gas sensors. *Solid State Ionics*, 179(40) :2416 – 2423, 2008.

- [62] Frédéric Lochon. Développement de microcapteurs chimiques à base de micropoutres dédiés au contrôle de la qualité de l'air, 2007.
- [63] Stephen Brunauer, Lola S. Deming, W. Edwards Deming, and Edward Teller. On a theory of the van der waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62, 1940.
- [64] Yuksel Bayrak. Application of langmuir isotherm to saturated fatty acid adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 87(3) :203 – 206, 2006.
- [65] Kapoor A., Ritter J. A., and Yang R. T. On the dubinin-radushkevich equation for adsorption in microporous solids in the henry's law region. *Langmuir*, 5 :1118–1121, 1989.
- [66] Humidity sensing with ultrathin lta-type molecular sieve films grown on piezoelectric devices.
- [67] Svetlana Mintova and Thomas Bein. Nanosized zeolite films for vapor-sensing applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 50(2-3) :159 – 166, 2001.
- [68] J. Gosse. Propriétés de transport des gaz à pression modérée. *Techniques de l'ingénieur*, Traité Constantes physico-chimiques.

Publications

Revues à comités de lecture

1 - S. Tétin, B. Caillard, F. Ménil, H. Debéda, C. Lucat, C. Pellet, I. Dufour, "Modeling and performance of uncoated microcantilever-based chemical sensors", *Sensors and Actuators B*, 2009, accepté.

Articles de Congrès Internationaux avec actes publiés

1 - S. Tétin, F. Lochon, I. Dufour, "Phase measurement at fixed frequency for chemical detection using resonant microcantilevers", *International Workshop on Nanomechanical Sensors*, Montréal, Canada, 27-30 May 2007.

2 - I. Dufour, F. Lochon, S. Tétin, C. Pellet, J. Pistré, "Micropoutres en silicium utilisées en régime dynamique pour la détection chimique en milieu gazeux : exemple de détection d'éthanol et de toluène", *Septièmes Journées Scientifiques des Jeunes Chercheurs en génie électrique et informatique (GEI2008)*, Sousse, Tunisie, 17-19 mars 2008, 12 pages.

3 - I. Pellejero, A. Rabal, M.A. Urbiztondo, M. Villarroya, J. Sesé, M.P. Pina, J. Santamaria, S. Tétin, I. Dufour, C. Pellet, "A comparison of zeolites and polymers used as sensitive layers in microcantilever-based sensors", *NanoSpain 2008*, Braga, Portugal, April 14-18 2008.

4 - M.A. Urbiztondo, I. Pellejero, A. Rabal, M. Villarroya, J. Sesé, M.P. Pina, J. Santamaria, S. Tétin, I. Dufour, C. Pellet, "A Comparison of Zeolites and Polymers used as sensitive layers in microcantilever-based gas sensors", *12th International Meeting on Chemical Sensors*, Columbus, USA, 13-16 July 2008, 2 pages.

5 - S. Tétin, B. Caillard, F. Ménil, H. Debéda, C. Lucat, C. Pellet, I. Dufour, "Chemical Sensing using Microcantilever without Sensitive Coating", *IEEE International Frequency Control Symposium*, Besançon, France, 20-24 April 2009, pp. 818-821.

Congrès nationaux avec ou sans actes, internationaux sans actes

1 - I. Pellejero, M. Urbiztondo, M. Villarroya, J. Sese, S. Irusta, I. Dufour, D. Rebière, P. Pina, "Development of microcantilevers using zeolite", *3as Jornadas de Encuentro Hispano Frances - Micro y Nano Tecnologia*, 9-10 novembre 2006, San Sebastian, Espagne.

2 - H. Debéda, P. Ginet, S. Tétin, C. Lucat, I. Dufour, C. Pellet, "Cantilever force sensor based on free standing thick-films", *Trans-pyrenees meeting on micro and nanosystems 2007*, 29-30 novembre 2007, Zaragoza, Espagne.

3 - S. Tétin, B. Caillard, F. Ménil, H. Debéda, C. Pellet, C. Lucat, I. Dufour, "Utilisation de micropoutres sans couche sensible pour la détection de gaz", 12ème Journées Nationales du Réseau Doctoral de Microélectronique, 18-20 mai 2009, Lyon, 4 pages.

Annexes

Annexe A

Linéarisation modèle Sader-Maali

A.1 Expression de la variation relative de fréquence

Fréquence dans le vide

$$f_0 = \frac{\lambda_0^2}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{EIL}{M}} \quad (\text{A.1})$$

Fréquence dans le fluide

$$f_r = f_0 \frac{1}{\sqrt{1 + Lg_2/M}} \sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}} \quad (\text{A.2})$$

Donc

$$\frac{df_r}{f_r} = -\frac{1}{2} \frac{d(1 + Lg_2/M)}{1 + Lg_2/M} + \frac{1}{2} \frac{d(1 - 1/2Q^2)}{1 - 1/2Q^2} \quad (\text{A.3})$$

Qui s'écrit

$$\frac{df_r}{f_r} = -\frac{L}{2M} \frac{dg_2}{1 + Lg_2/M} + \frac{1}{2Q^3} \frac{dQ}{1 - 1/2Q^2} \quad (\text{A.4})$$

L'expression de Q est :

$$Q = \frac{2\pi\sqrt{g_1/M}}{1 + Lg_2/M} f_0 \quad (\text{A.5})$$

Donc

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{1}{2} \frac{d(1 + Lg_2/M)}{1 + Lg_2/M} - \frac{dg_1}{g_1} \quad (\text{A.6})$$

Ce qui s'écrit

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{L}{2M} \frac{dg_2}{1 + Lg_2/M} - \frac{dg_1}{g_1} \quad (\text{A.7})$$

Les expressions de g_1 et g_2 dépendent du nombre de Reynolds

$$Re = \frac{\pi\rho_f b^2 f_r}{2\eta} \quad (\text{A.8})$$

Or l'expression de g_1 :

$$g_1 = \pi\eta Re \Gamma_i(Re) = \frac{\pi^2 \rho_f b^2 f_r}{2} \Gamma_i(f_r) \quad (\text{A.9})$$

donc :

$$\frac{dg_1}{g_1} = \frac{d\rho_f}{\rho_f} + \frac{df_r}{f_r} + \frac{d\Gamma_i}{\Gamma_i} \quad (\text{A.10})$$

De même pour g_2 :

$$g_2 = \frac{\eta Re}{2f_r} \Gamma_r (Re) = \frac{\pi \rho_f b^2}{4} \Gamma_r (f_r) \quad (\text{A.11})$$

Donc

$$\frac{dg_2}{g_2} = \frac{d\rho_f}{\rho} + \frac{d\Gamma_r}{\Gamma_r} \quad (\text{A.12})$$

Or l'expression de la fonction hydrodynamique est :

$$\Gamma_r = a_1 + a_2 \frac{\delta}{b} \quad (\text{A.13})$$

$$\Gamma_i = b_1 \frac{\delta}{b} + b_2 \left(\frac{\delta}{b} \right)^2 \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{d\Gamma_r}{\Gamma_r} = \frac{a_2}{b} \frac{d\delta}{a_1 + a_2 \delta/b} \quad (\text{A.15})$$

$$\frac{d\Gamma_i}{\Gamma_i} = \frac{(b_1/b + (2b_2/b^2)\delta) d\delta}{b_1 \delta/b + b_2 (\delta/b)^2} \quad (\text{A.16})$$

L'expression de δ est :

$$\delta = \sqrt{\frac{\eta}{\rho_f \pi f_r}} \quad (\text{A.17})$$

Donc :

$$\frac{d\delta}{\delta} = \frac{1}{2} \frac{d\eta}{\eta} - \frac{1}{2} \frac{df_r}{f_r} - \frac{1}{2} \frac{d\rho_f}{\rho_f} \quad (\text{A.18})$$

Les $d\delta/\delta$ sont injectés dans l'expression des $d\Gamma/\Gamma$. La nouvelle expression est alors injectée dans l'expression des dg/g . Les nouvelles expressions sont alors injectées dans l'expression des dQ/Q . La nouvelle expression des dQ/Q est alors injectée dans l'expression des df_r/f_r . Les différents termes en $d\rho_f/\rho_f$, $d\eta/\eta$ et df_r/f_r sont alors regroupés.

$$\begin{aligned}
\frac{df_r}{f_r} = & \left\{ -\frac{Lg_2}{2M(1+Lg_2/M)} \left(1 - \frac{a_2\delta}{2b} \frac{1}{a_1 + a_2\delta/b}\right) \right. \\
& + \frac{1}{2Q^2-1} \frac{Lg_2}{2M(1+Lg_2/M)} \left(1 - \frac{a_2\delta}{2b} \frac{1}{a_1 + a_2\delta/b}\right) \\
& \left. - \frac{1}{2Q^2-1} \left(1 - \frac{(b_1/b + (2b_2/b^2)\delta)}{b_1\delta/b + b_2(\delta/b)^2} \frac{\delta}{2}\right) \right\} \frac{d\rho_f}{\rho_f} \\
& + \left\{ -\frac{Lg_2}{2M(1+Lg_2/M)} \frac{a_2\delta}{2b} \frac{1}{a_1 + a_2\delta/b} \right. \\
& + \frac{1}{2Q^2-1} \frac{Lg_2}{2M(1+Lg_2/M)} \frac{a_2\delta}{2b} \frac{1}{a_1 + a_2\delta/b} \\
& \left. - \frac{1}{2Q^2-1} \frac{(b_1/b + (2b_2/b^2)\delta)}{b_1\delta/b + b_2(\delta/b)^2} \frac{\delta}{2} \right\} \frac{d\eta}{\eta} \\
& + \left\{ +\frac{Lg_2}{2M(1+Lg_2/M)} \frac{a_2\delta}{2b} \frac{1}{a_1 + a_2\delta/b} \right. \\
& - \frac{1}{2Q^2-1} \frac{Lg_2}{2M(1+Lg_2/M)} \frac{a_2\delta}{2b} \frac{1}{a_1 + a_2\delta/b} \\
& \left. - \frac{1}{2Q^2-1} \left(1 - \frac{(b_1/b + (2b_2/b^2)\delta)}{b_1\delta/b + b_2(\delta/b)^2} \frac{\delta}{2}\right) \right\} \frac{df_r}{f_r}
\end{aligned} \tag{A.19}$$

Puis en considérant que $1 \gg Lg_2M$ et $Q \gg 1$, puis en remplaçant g_2 par son expression et en ne gardant que les termes dominant en δ on obtient :

$$\frac{df_r}{f_r} = -\frac{\pi}{8} \frac{\rho_f}{\rho} \frac{1}{h} \left(a_1 b \frac{d\rho_f}{\rho_f} + \frac{a_2\delta}{2} \frac{d\eta}{\eta} \right) \tag{A.20}$$

A.2 Expression de la variation relative de facteur de qualité

A partir de l'équation

$$\begin{aligned}
\frac{dQ}{Q} = & \frac{Lg_2}{2M(1+Lg_2/M)} \left\{ \frac{\rho_f}{\rho} + \frac{a_2\delta}{2b} \frac{1}{a_1 + a_2\delta/b} \left(\frac{d\eta}{\eta} - \frac{d\rho_f}{\rho_f} - \frac{df_r}{f_r} \right) \right\} \\
& - \left(\frac{d\rho_f}{\rho} + \frac{df_r}{f_r} + \frac{(b_1/b + (2b_2/b^2)\delta)}{b_1\delta/b + b_2(\delta/b)^2} \frac{\delta}{2} \left(\frac{d\eta}{\eta} - \frac{d\rho_f}{\rho_f} - \frac{df_r}{f_r} \right) \right)
\end{aligned} \tag{A.21}$$

Les termes en $\frac{df_r}{f_r}$ sont remplacés par l'équation.A.20. Dans cette nouvelle expression, seuls les termes du premier ordre en Lg_2/M et δ sont gardés. Puis, dans la nouvelle expression, g_2 est

remplacé par son expression et, encore une fois, seuls les termes du premier ordre sont gardés. Puis finalement, en remplaçant M par son expression $\rho b h L$ et en regroupant les différents termes on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{Q} = & -\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\pi a_1 b_2 \rho_f \delta}{8 b_1 \rho h} - \frac{a_2 \pi \rho_f \delta}{8 \rho h} - \frac{3 \pi a_1 \rho_f b}{8 \rho h} - \frac{b_2 \delta}{b_1 b} - \frac{\pi^2 a_1 a_2 \rho_f^2 b \delta}{(8 \rho h)^2} \right) \frac{d\rho_f}{\rho_f} \\ & - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{b_2 \delta}{b_1 b} - \frac{16 \rho_f \delta}{\rho h} \right) \frac{d\eta}{\eta} \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

Annexe B

Traitement des données

B.1 Variations de fréquence à partir de la phase mesurée à fréquence fixe

B.1.1 Extraction des pentes et appel programme

```
#!/bin/bash
T="test"
PhQ="PhQ"
Frq="Frq"
sep="/"
dossier=$PWD$sep
# $1 est le premier argument passé lors de l'appel de la fonction
find "${dossier}" -name "*.xls" -print > filenames
# envoi la liste des noms des fichiers contenus dans le dossier finissant pas .xls

#Extrait des fichiers excel les phase de la frequence centrale et calcul la pente,
puis sauve dans des fichier PhQ
for fic in "${dossier}/*.xls"
# traite un par un tous les fichiers terminant par .xls et se situant dans le dossier
do
    pentes=${fic}/".xls"/"Pentes"
    awk '{print $1,$5-$3,$6-$4,$7-$5,$8-$6,$9-$7,$10-$8}' "$fic" > "$pent"
    ./select.R "$pent"
    f=$(( $?+2))
    g=$(( $f+1))
    h=$(( $f-1))
    echo "On prend la colonne $f"
    new=${fic}/".xls"/
    echo "Nombre de champ dans $fic "
    awk -v a=$f -v b=$g -v c=$h '{print $1,$(a),$(b)-$(c)}' "$fic" -lt "$new$PhQ"
    #$(a) permet de rendre la colonne numero a
done

#Reconstitue un fichier de frequence d'apres les phase et les pentes pente=(Ph2-Ph1)/(F2-F1)
for fic in "${dossier}/*PhQ"
# traite un par un tous les fichiers terminant par .xls et se situant dans le dossier
do
    new=${fic}/"PhQ"/
    A=$(awk '$1 == "n" {print $3}' "$fic") #recupere le F2-F1
    B=$(awk '$1 == 0 {print $2}' "$fic") #recupere la phase initial
    awk -v a=$A -v b=$B '$1 != "n" {printf("%d\t%.8f\n", $1, (b-$2)/($3/a))}' "$fic" > "$new$Frq"
    #passage des variables bash dans awk grace a -v
done

#Les fichiers creer sont traité sous R
for fic in "${dossier}/*Frq"
do
```



```
./extrHPfile.R "$fic" "$dossier"
done
```

B.1.2 Conversion et traçage

```
#!/usr/bin/Rscript

###Affichage du fichier sur lequel on travail
args<-commandArgs(TRUE)
fichier=args [1]
dossier=args [2]
cat("Travaux sur : \n")
cat(fichier)
cat("\n")

###Importation des données et Sélection des colonnes temps et fréquence
cat("Importation.. Patiente...\n")
DATA=read.table(fichier,header=TRUE,sep="\t",encoding="latin1",
na.strings="NA",fill = TRUE)
cat("Ajustement du nombre de colonne \n")

###Tracage de la courbe Temps et Fréquence
x11()
plot(DATA[,1],DATA[,2],typ="l",main=fichier)
ask=""
fit=""
dF=DATA[,2]
###Demande pour enlever la derive
cat("Enleve la derive? O/N \n")
fit=scan("stdin",n=1,what="character")
if(fit=="O")
{
  cat("Fit \n")
  ###Sélection des points a garder pour le fit
  DATA2=DATA

  ###Demande de Sélection
  while (ask!="n")
  {

    cat("Un intervalle de point à enlever? Oui(o)/Non(n) \n")
    ask=scan("stdin",n=1,what="character")

    ###Vire les points non voulu
    if(ask!="n")
    {

      I=identify(DATA2[,2])

      DATA2[I[1]:I[2],2]<-NA

      plot(DATA2[,1],DATA2[,2],typ="l",main=fichier)

    }

  }
  dev.off()
  ###Fit de la courbe par la fonction lm
  T=DATA[,1]
  #FitA=lm(DATA2[,2]~DATA[,1]+DATA[,1]^2+DATA[,1]^3)
  FitA=lm(DATA2[,2]~DATA[,1]+I(DATA[,1]^2)+I(DATA[,1]^3))
  Fit=coefficients(FitA)

  Derive=Fit[1]+Fit[2]*DATA[,1]+Fit[3]*DATA[,1]^2+Fit[4]*DATA[,1]^3
  dF=DATA[,2]-Derive

  x11()
  plot(T,dF,typ="l",main=fichier)
  fit="0"
  DATA2[,2]=DATA[,2]-Derive
  DATA2[,1]=DATA[,1]
}
}
```

B.1. VARIATIONS DE FRÉQUENCE À PARTIR DE LA PHASE MESURÉE À FRÉQUENCE FIXE141

```
if (fit=="N" || fit=="n")
{
    dev.off()
    cat("Pas de fit \n")
    T=DATA[,1]
    dF=DATA[,2]
    x11()
    plot(T,dF,typ="l",main=fichier)
    DATA2=DATA
}

### Selectionner une gamme de point

gar=""

cat("Garde un sous ensemble? O/N \n")
gar=scan("stdin",n=1,what="character")

dev.off()

x11()
plot(DATA2[,1],DATA2[,2],typ="l",main=fichier)

if (gar=="O" || gar=="o")
{
    cat("Selectionne l'intervale a garder \n")

    ###Garde les points non voulu
    I=identify(DATA2[,2])

    dF=DATA2[I[1]:I[2],2]
    tmp=I[2]-I[1]+1
    T=1:tmp
}
dev.off()
DATAF=cbind(T,dF)
write.table(DATAF, file=paste(fichier,"SSDER.txt",sep=""), sep="\t",
            append=FALSE, row.names=FALSE)
###Pour avoir
Titre=sub(dossier,"",fichier)
###Sauver en PS sauvegarde en pdf mis en commentaire car tracage avec gnuplot
postscript(paste(fichier,".eps",sep=""),width=5,height=4,paper="special",horizontal=FALSE)
plot(T,dF,typ="l",main=Titre,xlab="T (s)", ylab="df (Hz)")
dev.off()
###Sauver en PDF sauvegarde en pdf mis en commentaire car tracage avec gnuplot
#pdf(paste(fichier,".pdf",sep=""))
#plot(T,dF,typ="l",main=Titre,xlab="T (s)", ylab="df (Hz)")
#dev.off()
```

B.1.3 Sélection

```
#!/usr/bin/Rscript
#
#Ce programme permet de lire le fichier de pentes et de déterminer
#le point de fréquence pour lequel la pente varie le moins et est la plus forte
#

args<-commandArgs(TRUE)
fichier=args[1]

DATA=read.table(fichier,header=TRUE,sep=" ",encoding="latin1",na.strings="NA",fill = TRUE);
i=2
M=0
Mi=0
V=0
Vi=0
head(DATA)

while(i!=7)
{
```

```

Mi=mean(DATA[, i])^2

cat("M", i, ":", Mi, "\n", sep="")

Vi=var(DATA[, i])
cat("V", i, ":", Vi, "\n", sep="")

if (Mi>=M)
{
    M=Mi
    cm=i;
}
if (Vi<=V)
{
    V=Vi
    cv=i;
}
i=i+1
}
q(status=cm)

```

B.2 Fit Extraction de F et Q a partir du spectre en amplitude

B.2.1 Amplitude

B.2.1.1 Programme d'appel pour traiter les fichiers d'amplitude

```

#!/bin/bash
sep="/"
dossier=$PWD$sep
find "${dossier}" -name "*.xls" -print > filenames
# envoi la liste des noms des fichiers contenus dans le dossier finissant pas .xls

for fic in "${dossier}"*B.xls
do
    echo $dossier
    echo $fic
    ./extrQB.R "$fic" "$dossier"
done

```

B.2.2 Fit sur l'amplitude et traçage

```

#!/usr/bin/Rscript
#
#Ce programme fit tous les spectres au cours du temps et donne
#les Fr et Q en gérant les erreur de gradient singulier de nls
#
###Affichage du fichier sur lequel on travail
args<-commandArgs(TRUE)
fichier=args[1]
dossier=args[2]
cat("Travaux sur : \n")
cat(fichier)
cat("\n")

DATA=read.table(fichier, header=FALSE, sep="\t", encoding="latin1", na.strings="NA", fill = TRUE)
cst=0
Fr=0
Q=0

l=1
a=c(DATA[l, 3], DATA[l, 4], DATA[l, 5], DATA[l, 6], DATA[l, 7], DATA[l, 8], DATA[l, 9], DATA[l, 10])
F=a
i=0

```

```

while( l<length(DATA[,1]))
{
  i=i+1
  l=l+1
  #cat(" l=")
  #cat(l)
  #cat("\n")
  a=c(DATA[1,3],DATA[1,4],DATA[1,5],DATA[1,6],DATA[1,7],DATA[1,8],DATA[1,9],DATA[1,10])
  b=c(10^(DATA[1,3]/20),10^(DATA[1,4]/20),10^(DATA[1,5]/20),10^(DATA[1,6]/20),
      10^(DATA[1,7]/20),10^(DATA[1,8]/20),10^(DATA[1,9]/20),10^(DATA[1,10]/20))

  N=a
  M=b
  #cat(M)
  fit <- try(nls(M ~ K/(sqrt((1-(F/f0)^2)^2+1/Q^2*(F/f0)^2)), start=list(K=1,f0=F[5],Q=715),silent=TRUE)

  FIT=try(coefficients(fit))
  if(length(FIT)==0)
  {
    cst[i]="NA"
    Fr[i]="NA"
    Q[i]="NA"
  }
  else
  {
    cst[i]= as.vector(FIT[1])
    Fr[i]= as.vector(FIT[2])
    Q[i]= as.vector(FIT[3])
  }
}
DATAFIT=cbind(cst,Fr,Q)
write.table(DATAFIT, file=paste(fichier,"Q.txt",sep=""), sep="\t", append=FALSE, row.names=FALSE)

```

B.2.3 Phase

B.2.3.1 Programme d'appel pour traiter les fichiers de phase

```

#!/bin/bash
sep="/"
dossier=$PWD$sep
find "${dossier}" -name "*.xls" -print > filenames
# envoi la liste des noms des fichiers contenus dans le dossier finissant pas .xls

for fic in "${dossier}"*B.xls
do
  echo $dossier
  echo $fic
  ./extrQB.R "$fic" "$dossier"
done

```

B.2.4 Fit sur la phase et traçage

```

#!/usr/bin/Rscript

###Affichage du fichier sur lequel on travail
args<-commandArgs(TRUE)
fichier=args[1]
dossier=args[2]
cat("Travaux sur : \n")
cat(fichier)
cat("\n")

DATA=read.table(fichier,header=FALSE,sep="\t",encoding="latin1",na.strings="NA",fill = TRUE)
cst=0
Fr=0
Q=0

l=1
a=c(DATA[1,3],DATA[1,4],DATA[1,5],DATA[1,6],DATA[1,7],DATA[1,8],DATA[1,9],DATA[1,10])

```

```

F=a
i=0

while( l<length(DATA[,1]))
{
  i=i+1
  l=l+1
  #cat("l=")
  #cat(l)
  #cat("\n")
  a=c(DATA[l,3],DATA[l,4],DATA[l,5],DATA[l,6],DATA[l,7],DATA[l,8],DATA[l,9],DATA[l,10])
  N=a
  fit <- try(nls(N ~ a-180/pi*atan2((F*f0^2),(f0*Q*(f0^2-F^2))),
                start=list(a=0,f0=F[5],Q=1000),algorithm="port"), silent=TRUE)
  FIT=coefficients(fit)
  if(length(FIT)==0)
  {
    cst[i]="NA"
    Fr[i]="NA"
    Q[i]="NA"
  }
  else
  {
    cst[i]= as.vector(FIT[1])
    Fr[i]= as.vector(FIT[2])
    Q[i]= as.vector(FIT[3])
  }
}
DATAFIT=cbind(cst,Fr,Q)
write.table(DATAFIT, file=paste(fichier,"Q.txt",sep=""), sep="\t", append=FALSE, row.names=FALSE)

```

Annexe C

Programme CVI, Relevé de spectre

C.1 Corps du programme LabWindows .c

```
#include <utility.h>
#include <gpib.h>
#include <ansi_c.h>
#include <cvirte.h>
#include <userint.h>
#include "interface.h"

static int panelHandle;

#define NB_POINTS 9
#define NB_RUN 29000

#define XLEN 14
#define YLEN 12
#define STATUS 0x02 //to compare B1 of the status byte

#define REGX_QUERY NB_POINTS*(XLEN+1)
#define REGA_QUERY NB_POINTS*(YLEN+1)
#define REGB_QUERY NB_POINTS*(YLEN+1)

static char regX [REGX_QUERY];
static char regA [NB_RUN] [REGA_QUERY];
static char regB [NB_RUN] [REGB_QUERY];
static char STA;
static char STAinit;

static int points_x, points_a, points_b;

int main (int argc, char *argv[])
{
    if (InitCVIRTE (0, argv, 0) == 0)
        return -1; /* out of memory */
    if ((panelHandle = LoadPanel (0, "interface.uir", PANEL)) < 0)
        return -1;
    DisplayPanel (panelHandle);
    RunUserInterface ();
    DiscardPanel (panelHandle);
    return 0;
}

int CVICALLBACK CB_get (int panel, int control, int event,
    void *callbackData, int eventData1, int eventData2)
{
    int id_hp, i, k, i_A, i_B, i_X, tmp=0;
    int address, s, a;
    double Xarray[NB_POINTS], Aarray[NB_POINTS], Barray[NB_POINTS];
```

```

short found;
char buf[15]; //le status sauvé dans un registre
static int handle_left=-1, handle_right=-1;
char path[MAX_PATHNAMELEN];

switch (event)
{
case EVENT_COMMIT:
    GetCtrlVal(panel, PANEL_NUMERIC, &address);

    ibfind("GPIB0");

    id_hp = ibdev (0, address, 0, Tls, 1, 0);
    ibln(0, address, 0, &found);

    ibconfig (id_hp, IbcEOT, 1);
    ibconfig (id_hp, IbcEOSrd, 0);
    ibconfig (id_hp, IbcEOSwrt, 0);
    ibconfig (id_hp, IbcEOScmp, 0);
    ibconfig (id_hp, IbcEOSchar, 0);

    ibwrt (id_hp, "FMT1", strlen("FMT1")); //mode ascii
    ibwrt (id_hp, "SWIRG", strlen("SWM1"));
    ibwrt (id_hp, "X?", strlen("X?"));
    ibrd (id_hp, regX, REGX_QUERY);

    i_X=0;
    for (i=0; i<NB_POINTS; i++)
    {
        for (k=0;k<14;k++)
        {
            buf[k] = regX[i_X];
            i_X++;
        };
        buf[14]=0;
        i_X++; // on saute le séparateur

        Xarray[i] = atof(buf);
    }

    for (a=0;a<NB_RUN;a++)
    {
        STA=0x00;
        tmp=0;

        ibwrt (id_hp, "A?", strlen("A?"));
        ibrd (id_hp, regA[a], REGA_QUERY);

        ibwrt (id_hp, "B?", strlen("B?"));
        ibrd (id_hp, regB[a], REGB_QUERY);

        // Fabrication du xarray
        i_A=0;
        i_B=0;

        for (i=0; i<NB_POINTS; i++)
        {
            for (k=0;k<12;k++)
            {
                buf[k] = regA[a][i_A];
                i_A++;
            };
            buf[12]=0;
            i_A++; // on saute le séparateur

            Aarray[i] = atof(buf);

            for (k=0;k<12;k++)
            {
                buf[k] = regB[a][i_B];
                i_B++;
            };
        }
    }
}

```

```

        buf[12]=0;
        i_B++; // on saute le séparateur

        Barray[i] = atof(buf);

    }
    if (handle_left != -1) DeleteGraphPlot (panel,
        PANEL_PLOT, handle_left, VALIMMEDIATE_DRAW);
    SetCtrlAttribute
        (panel, PANEL_PLOT, ATTR_ACTIVE_Y_AXIS,
        VAL_LEFT_Y_AXIS);
    handle_left = PlotXY
        (panel, PANEL_PLOT, Xarray, Aarray, NB_POINTS,
        VAL_DOUBLE, VAL_DOUBLE, VAL_THIN_LINE,
        VAL_NO_POINT, VAL_SOLID, 1, VAL_RED);

    if (handle_right != -1) DeleteGraphPlot (panel,
        PANEL_PLOT, handle_right, VALIMMEDIATE_DRAW);
    SetCtrlAttribute
        (panel, PANEL_PLOT, ATTR_ACTIVE_Y_AXIS,
        VAL_RIGHT_Y_AXIS);
    handle_right = PlotXY
        (panel, PANEL_PLOT, Xarray, Barray, NB_POINTS,
        VAL_DOUBLE, VAL_DOUBLE, VAL_THIN_LINE,
        VAL_NO_POINT, VAL_SOLID, 1, VAL_GREEN);

    Delay(1);
}
ibonl (id_hp, 0);
break;
default:
break;
}

return 0;
}

int CVICALLBACK CB_save (int panel, int control, int event,
    void *callbackData, int eventData1, int eventData2)
{
    int status, i, i_A, i_B, i_X, k, a;
    char path [MAX_PATHNAMELEN], path1 [MAX_PATHNAMELEN], path2 [MAX_PATHNAMELEN];
    FILE *fichierA, *fichierB;
    char buf [15];

    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:

            status = FileSelectPopup ("", "*.xls", "*.xls",
                "Enregistrer", VAL_SAVE_BUTTON, 0, 1, 1, 1, path);

            if (status <= 0)
            {
                return 0;
            }
            for (i=strlen (path)+1; i>strlen (path)-5; i--) path [i]=path [i-1];
            strcpy (path1, path);
            path1 [strlen (path)-5]='A';
            strcpy (path2, path);
            path2 [strlen (path)-5]='B';

            fichierA = fopen (path1, "w");
            if (fichierA == NULL) return 0;
            fichierB = fopen (path2, "w");
            if (fichierB == NULL) return 0;

            fprintf (fichierA, "n\t");
            fprintf (fichierB, "n\t");
            i_X=0;

```



```

for (i=0; i<NB_POINTS; i++)
{
    for(k=0;k<14;k++)
    {
        buf[k] = regX[i_X];
        i_X++;
    };
    buf[14]=0;
    i_X++; // on saute le séparateur
    fprintf(fichierA , "%s\t", buf);
    fprintf(fichierB , "%s\t", buf);
}
fprintf(fichierA , "\n");
fprintf(fichierB , "\n");
for (a=0;a<NB_RUN;a++)
{
    fprintf(fichierA , "%i\t",a);
    fprintf(fichierB , "%i\t",a);
    i_A=0;
    i_B=0;
    for (i=0; i<NB_POINTS; i++)
    {
        for(k=0;k<12;k++)
        {
            buf[k] = regA[a][i_A];
            i_A++;
        };
        buf[12]=0;
        i_A++; // on saute le séparateur

        fprintf(fichierA , "%s\t", buf);

        for(k=0;k<12;k++)
        {
            buf[k] = regB[a][i_B];
            i_B++;
        };
        buf[12]=0;
        i_B++; // on saute le séparateur

        fprintf(fichierB , "%s\t", buf);
    }
    fprintf(fichierA , "\n");
    fprintf(fichierB , "\n");
}

fclose(fichierA);
fclose(fichierB);

break;
}
return 0;
}

int CVICALLBACK CB_quit (int panel, int control, int event,
void *callbackData, int eventData1, int eventData2)
{
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:

            QuitUserInterface(0);

            break;
    }
    return 0;
}

```

C.2 Corps du programme LabWindows .h

```

/*****
/* LabWindows/CVI User Interface Resource (UIR) Include File      */
/* Copyright (c) National Instruments 2007. All Rights Reserved.  */
/*                                                                */
/* WARNING: Do not add to, delete from, or otherwise modify the contents */
/*          of this include file.                                     */
*****/

#include <userint.h>

#ifdef __cplusplus
    extern "C" {
#endif

    /* Panels and Controls: */

#define PANEL                1
#define PANEL_PLOT          2
#define PANEL_QUIT          3    /* callback function: CB_quit */
#define PANEL_SAVE          4    /* callback function: CB_save */
#define PANEL_GET           5    /* callback function: CB_get */
#define PANEL_NUMERIC       6

    /* Menu Bars, Menus, and Menu Items: */

    /* (no menu bars in the resource file) */

    /* Callback Prototypes: */

int CVICALLBACK CB_get(int panel, int control, int event,
    void *callbackData, int eventData1, int eventData2);
int CVICALLBACK CB_quit(int panel, int control, int event,
    void *callbackData, int eventData1, int eventData2);
int CVICALLBACK CB_save(int panel, int control, int event,
    void *callbackData, int eventData1, int eventData2);

#ifdef __cplusplus
    }
#endif
#endif

```

Microcapteurs chimiques à base de micropoutres en silicium modifiées à l'aide de matériaux inorganiques microporeux.

Afin d'optimiser l'utilisation des micropoutres en tant que capteurs chimiques, de nouvelles couches sensibles à base de matériaux microporeux ont été testées pour la détection d'humidité, de toluène et d'éthanol. Des essais sans couches sensibles ont aussi été effectués et des modèles simples ont été mis au point afin de prédire la réponse des micropoutres lors d'un changement d'environnement. Ces études ont donc permis la mise en oeuvre des micropoutres selon deux principes de détections différents : l'un reposant sur la variation de masse du capteur à base de micropoutre lors de l'absorption de composé par une couche sensible ; l'autre reposant sur la détection de changements de propriétés physiques du fluide environnant.

Mots clefs Détection Capteurs chimiques Micropoutres
Fréquence de résonance Facteur de Qualité Zéolithes

Chemical microsensor made from inorganic microporous material modified silicon microcantilever

In order to optimize the use of microcantilever in the way of chemical sensing, microporous sensitive coatings have been tried to detect ethanol, toluene and humidity. The use of microcantilever without sensitive coating have been performed and simple models has been made and permit to predict the response of microcantilever in different environments. These studies rely on the use of microcantilever within two different detection mode : the detection of mass variation of the sensor because of the sorption of species in sensitive coating ; and the detection of the change of physical properties of the fluid.

Keywords Detection Chemical sensors Microcantilevers
Resonant frequency Quality factor Zeolites

Discipline : électronique

Université Bordeaux 1, CNRS UMR 5218, Laboratoire IMS — Bâtiment A31