



**HAL**  
open science

# Nouvelles technologies de capteurs MEMS en diamant pour des applications de transduction

Alexandre Bongrain

► **To cite this version:**

Alexandre Bongrain. Nouvelles technologies de capteurs MEMS en diamant pour des applications de transduction. Autre. Université Paris-Est, 2011. Français. NNT : 2011PEST1005 . tel-00694530

**HAL Id: tel-00694530**

**<https://theses.hal.science/tel-00694530v1>**

Submitted on 4 May 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.



**ÉCOLE DOCTORALE MSTIC**  
**Mathématiques, Sciences et Techniques de l'Information et de la Communication**

**Thèse de doctorat**

**Spécialité : Electronique, Optronique et Systèmes**

*Présentée et soutenue par*

**Alexandre BONGRAIN**

**Nouvelles technologies de capteurs MEMS en diamant pour  
applications de transduction**

*Thèse dirigée par Gaëlle LISSORGUES et co-encadrée par Emmanuel SCORSONE*

le 12 décembre 2011

**Composition du jury :**

Rapporteur	Prof. Isabelle DUFOUR	Université Bordeaux 1
Rapporteur	Dr. Hubert PERROT	Université Pierre et Marie Curie
Examineur	Dr. Jose GARRIDO	Walter Schottky Institut
Examineur	Dr. Danick BRIAND	EPFL-IMT SAMLAB
Directrice de Thèse	Prof. Gaëlle LISSORGUES	Université Paris-Est
Encadrant de Thèse	Dr. Emmanuel SCORSONE	CEA, LIST
Invité	Dr. Philippe BERGONZO	CEA, LIST
Invité	Dr Lionel ROUSSEAU	ESIEE





# Remerciements

Je remercie tout d'abord Philippe Bergonzo, chef du laboratoire LIST-LCD, de m'avoir accueilli au sein de son groupe durant ces trois années de thèse.

Ensuite je souhaite tout particulièrement remercier Gaëlle Lissorgues et Emmanuel Scorsonne qui ont dirigés mes travaux au cours de ces trois années, pour leur aide et leur soutien qu'ils m'ont apportés.

Pour avoir accepté d'être rapporteurs de mes travaux, je remercie vivement, Isabelle Dufour et Hubert Perrot. Je remercie aussi José Garrido et Danick Briand d'avoir accepté d'être examinateur de ma soutenance de thèse.

Un grand merci pour Lionel Rousseau, pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée au cours de ces trois ans, notamment en ce qui concerne la réalisation des dispositifs dans la salle blanche de l'ESIEE. Ces conseils sur des problèmes d'ordre technologique m'ont aussi été très utiles.

J'adresse aussi mes plus vifs remerciements à Charles Agnès qui fût à de nombreuses reprises mon binôme au cours d'expériences très longues de fonctionnalisation de poutres. Je le remercie pour son expérience sur la fonctionnalisation du diamant qu'il a partagée avec moi ainsi que pour ses nombreux conseils dans ce domaine qui m'ont été fort utiles.

Je tiens aussi à remercier Pascal Mailley et Thierry Livache de l'INAC du CEA de Grenoble pour m'avoir permis d'effectuer des expériences de fonctionnalisation sur diamant et de m'avoir donné accès à leur dispositif d'imagerie par fluorescence. Je les remercie aussi grandement pour les divers échantillons d'ADN qu'ils m'ont fournis.

Je souhaiterai aussi adresser un grand remerciement à José Alvarez du CNRS- pour les analyses RAMAN effectuées sur mes échantillons et qui m'ont été forts utiles dans mes travaux.

Par ailleurs, je remercie très chaleureusement, Hiroshi Uetsuka de l'AIST de Tsukuba pour m'avoir accueilli quelques semaines dans son laboratoire et formé aux techniques de greffage de molécules d'ADN sur diamant développées au sein de son laboratoire.

Un très grand merci aussi à Jean-Charles Arnault du LIST LCD pour les diverses analyses XPS effectuées sur mes échantillons.

Je tiens aussi à exprimer mes remerciements les plus sincères à Samuel Saada, Bertrand Bazin et Hugues Girard pour les formations aux divers équipements du laboratoire qu'ils m'ont apportées (réacteurs de croissance, MEB) ainsi que pour leurs nombreux conseils qui furent très constructifs. Je remercie aussi Laurie Valbin de l'ESIEE pour ses conseils.

Un très grand merci à toute l'équipe du LIST LCD avec qui j'ai passé trois années formidables. La bonne ambiance de l'équipe ainsi que les compétences complémentaires de chacun ont été très enrichissantes.

# Sommaire

---

<b>Remerciements</b> .....	<b>V</b>
<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Le diamant et les MEMS pour les applications de transduction chimique et bio-chimique</b> .....	<b>5</b>
<b>1.1 Introduction du chapitre 1</b> .....	<b>6</b>
<b>1.2 Propriétés physico-chimiques du diamant</b> .....	<b>6</b>
1.2.a Propriétés électriques du diamant.....	6
1.2.b Propriétés thermiques du diamant .....	6
1.2.c Propriétés optiques du diamant.....	7
1.2.d Propriétés chimiques du diamant.....	7
1.2.e Propriétés électrochimiques du diamant.....	10
1.2.f Propriétés mécaniques du diamant.....	11
1.2.g Conclusions sur les propriétés physico-chimiques du diamant.....	15
<b>1.3 Définition d'un capteur</b> .....	<b>15</b>
<b>1.4 Les différentes familles de transducteurs chimiques et bio-chimiques</b> .....	<b>16</b>
1.4.a Transduction par procédés optiques .....	17
1.4.b Transduction par procédés électrochimiques .....	17
1.4.c Transduction par FET (Field Effect Transistors).....	20
1.4.d Transduction par ondes acoustiques .....	21
1.4.e conclusion sur les types de transducteurs .....	24
<b>1.5 Les transducteurs de type Micro-Electro-Mechanical Systems (MEMS)</b> .....	<b>25</b>
1.5.a Historique des MEMS: Evolution des domaines d'applications.....	25
1.5.b Les MEMS pour la détection chimique et bio-chimique.....	25
1.5.c Description analytique du comportement des poutres fonctionnant en régime dynamique .....	30
<b>1.6 Etat de l'art sur les applications MEMS en diamant</b> .....	<b>38</b>
1.6.b Les techniques de synthèse CVD du diamant polycristallin .....	38
1.6.c Etat de l'art sur les MEMS en diamant .....	45
<b>1.7 Conclusion du chapitre 1</b> .....	<b>51</b>
<b>Chapitre 2 : Développement de procédés de fabrication de MEMS en diamant poly-cristallin</b> .....	<b>53</b>
<b>2.1 Introduction du chapitre 2</b> .....	<b>54</b>
<b>2.2 Procédés de micro-structuration de films de diamant</b> .....	<b>54</b>
2.2.a Contexte de l'étude .....	54
2.2.b Description des réacteurs de croissance de films de diamant.....	55
2.2.c Nucléation sélective par BEN sur silicium.....	57
2.2.d Ensemencement sélectif de nano-particules de diamant sur silicium .....	65
2.2.e Développement d'un procédé de reprise de croissance sélective sur diamant.....	72
<b>2.3 Développement de jauges piezorésistives en diamant poly-cristallin</b> .....	<b>80</b>

2.3.a Etat de l'art sur la piézorésistivité du diamant .....	80
2.3.b Fabrication de dispositifs pour la caractérisation de jauges piézorésistives en diamant.....	83
2.3.c Mesures des facteurs de jauges.....	88
<b>2.4 Description des structures réalisées.....</b>	<b>91</b>
2.4.a Structures pour la caractérisation mécanique du matériau .....	91
2.4.b Poutres de première génération .....	94
2.4.c Poutres de deuxième génération .....	99
<b>2.5 Conclusion du chapitre 2 .....</b>	<b>102</b>

## **CHAPITRE 3: Caractérisations physiques des micro-poutres en diamant polycristallin..... 105**

<b>3.1 Introduction du chapitre 3 .....</b>	<b>106</b>
<b>3.2 Dispositifs de caractérisation des propriétés de résonance des poutres en diamant.....</b>	<b>106</b>
3.2.a Description de l'équipement de mesure des propriétés de résonance .....	106
3.2.b Mesure de l'épaisseur des couches en diamant .....	108
3.2.c. Caractérisation par spectroscopie Raman de la qualité des films en diamant .....	110
<b>3.3 Mesures des propriétés de résonance des poutres dans l'air .....</b>	<b>112</b>
3.3.a Démarche expérimentale .....	112
3.3.b Caractérisation des films de diamant synthétisés .....	114
3.3.c. Mesures des propriétés de résonance .....	117
<b>3.4 Extraction du module d'Young des poutres à partir des mesures des propriétés de résonance .....</b>	<b>121</b>
3.4.a Prise en compte des effets de sur-gravure au niveau de l'encastrement des poutres .....	122
3.4.b Prise en compte d'ex-croissance de diamant sur le contour des poutres .....	127
3.4.c Extraction du module d'Young des différentes couches en diamant .....	132
<b>3.5 Influence des pistes métalliques servant à l'actionnement des structures sur leurs propriétés de résonance.....</b>	<b>135</b>
<b>3.4 Conclusion.....</b>	<b>142</b>

## **CHAPITRE 4: Développement d'un capteur intégré pour la détection chimique et bio-chimique en milieu gazeux et aqueux .....145**

<b>4.1 Introduction du chapitre 4 .....</b>	<b>146</b>
<b>4.2 Mesures de la sensibilité des poutres en diamant à une variation de masse.....</b>	<b>146</b>
4.2.a Mesures en milieu faiblement amorti (air) .....	146
4.2.b Comparaison de la sensibilité d'une poutre dans un milieu faiblement amorti et dans un milieu fortement amorti .....	154
4.2.c Mesures en milieu fortement amorti (eau) .....	157
<b>4.3 Evaluation expérimentale de la sensibilité des poutres en diamant liée à l'immobilisation de molécules chargées sur leur surface .....</b>	<b>163</b>
4.3.a Description du plan d'étude.....	163
4.3.b Présentation du dispositif d'analyses XPS .....	167

4.3.c Suivi de greffage des terminaisons –COOH.....	168
4.3.d Analyses XPS .....	171
4.3.e Analyse des réponses fréquentielles des poutres .....	172
4.2.f Conclusion.....	177
<b>4.4 Comparaison des méthodes d'actionnement des poutres .....</b>	<b>177</b>
4.4.a Actionnement par force de Laplace .....	180
4.4.b Actionnement par cellule piézo-électrique externe .....	188
4.4.c Conclusion sur les méthodes d'actionnement étudiées .....	191
<b>4.5 Développement de cartes électroniques pour le conditionnement des micro-poutres.....</b>	<b>192</b>
4.5.a Motivations.....	192
4.5.b Cahier des charges par rapport au comportement des micro-poutres en diamant .....	193
4.5.c Carte électronique pour la détection en régime dynamique .....	200
<b>4.6 Conclusion du chapitre 4 .....</b>	<b>202</b>
<b>CHAPITRE 5: Détection spécifique et sans marqueurs de séquences d'ADN en temps réel .....</b>	<b>205</b>
<b>5.1 Introduction du chapitre 5 .....</b>	<b>206</b>
<b>5.2 Mécanismes de détection de séquences d'ADN sur micro-poutres.....</b>	<b>206</b>
5.2.a Influence de la force ionique sur la densité de greffage de l'ADN sonde et sur l'efficacité d'hybridation.....	206
5.2.b Influence de la densité de greffage sur l'efficacité d'hybridation.....	207
5.2.c Influence de la longueur des séquences cibles sur l'efficacité d'hybridation .....	208
5.2.d Influence de la température sur l'efficacité d'hybridation .....	208
5.2.e Conclusion .....	208
<b>5.3 Détections de séquences d'ADN sur micro-poutres résonantes en diamant.....</b>	<b>209</b>
5.3.a Détection spécifique de séquences d'ADN en temps réel et en milieu aqueux .....	209
5.3.b Détection de séquences d'ADN sur des surfaces de poutres dopées au bore.....	221
<b>5.4 Conclusion du chapitre 5 .....</b>	<b>228</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>231</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>239</b>
<b>Publications .....</b>	<b>253</b>
<b>Communications .....</b>	<b>254</b>
<b>Annexe A : Script Matlab .....</b>	<b>255</b>
<b>Annexe B : Dessins de masque .....</b>	<b>254</b>

# **Introduction générale**

Le matériau diamant est surtout connu dans le domaine de la joaillerie. Cependant, ses propriétés physiques et chimiques le rendent aussi extrêmement intéressant pour des applications technologiques telles que l'électronique de puissance, la dissipation de chaleur, l'électrochimie, ou la biologie. L'émergence de procédés permettant la synthèse de substrats en diamant monocristallin dans les années 50, puis plus tard de films de diamant polycristallin sur différents types de support par procédés CVD ont rendu possible l'exploitation de ce matériau pour de telles applications. Typiquement la synthèse de films de diamant polycristallin est réalisée sur des substrats en silicium de 2 pouces. Toutefois, certains réacteurs CVD permettent la synthèse de films en diamant sur des substrats plus larges : jusqu'à 8 pouces. Les couches de diamant déposées sur de tels substrats sont compatibles avec les procédés utilisées dans les salles blanches. Dans cette thèse, nous nous intéresserons en particulier aux propriétés mécaniques exceptionnelles du diamant qui rendent ce matériau particulièrement adapté pour de nombreuses applications MEMS. Ces dernières exploitent par exemple son module d'Young très élevé pour des applications à base de résonateurs mécaniques, ou/et sa grande dureté mécanique dans le cas d'applications AFM. D'ailleurs dans la plupart des cas, la réalisation de MEMS en diamant, a été décrite par quelques groupes dans la littérature pour des applications RF (Radio Fréquences). En plus de ses propriétés mécaniques avantageuses pour les applications MEMS, le diamant possède aussi des propriétés chimiques uniques. En effet, il est bio-chimiquement inerte. D'autre part de plus, sa surface peut être facilement fonctionnalisée par des molécules d'intérêt biologique (ADN, protéines, antigènes...) en exploitant la chimie du carbone. Un grand nombre de procédés de fonctionnalisation de surface en diamant ont d'ailleurs été décrits dans la littérature, et ont montré la très grande stabilité de ce matériau en tant que substrat pour la bio-fonctionnalisation. Sa grande inertie chimique rendra ce matériau très résistant aux attaques chimiques. Cela permet donc d'envisager son utilisation pour des applications en environnement agressif (milieu corrosif), là où d'autres matériaux seraient attaqués (silicium, silice, or...). Ses propriétés chimiques ont été exploitées et associées à d'autres de ses propriétés (électriques, électrochimiques) pour la réalisation de transducteurs bio-chimiques à base de SGFET (Solution Gate Field Effect Transistor) ou d'électrodes. En revanche, elles n'ont jamais été associées à ses propriétés mécaniques pour la réalisation de bio-transducteurs à base de MEMS en diamant. Ces derniers offrent, du fait de leurs dimensions miniaturisées, la possibilité de détecter des analytes en temps réel, de manière directe et rapide, sur de faibles volumes et avec une grande sensibilité. Par ailleurs, ces dispositifs peuvent être facilement intégrés sur des puces et des systèmes électroniques plus complexes (Lab-on-chip).

L'objectif principal de ces travaux consistera à démontrer l'intérêt de tels transducteurs en diamant pour des applications de bio-détection.

Dans un premier chapitre, nous évoquerons, tout d'abord, les propriétés physiques et chimiques du diamant qui en font un matériau de choix pour la transduction bio-chimique. Nous en

profiterons ensuite pour faire un état de l'art concernant les techniques de transduction bio-chimique les plus courantes qui peuvent exploiter ou qui exploitent déjà les propriétés du diamant. Nous nous intéresserons ensuite aux technologies MEMS, et en particulier à celles des micro-leviers, utilisées, dans la littérature, pour des applications de transduction bio-chimique. Dans cette partie, nous formulerons les équations régissant le comportement dynamique de ces transducteurs qui seront utilisés, par la suite, pour la caractérisation des structures en diamant réalisées. Enfin, nous aborderons l'état de l'art sur les techniques de microstructuration du diamant permettant la réalisation de MEMS. Nous évoquerons aussi, dans cette partie, les principales applications à base de MEMS en diamant qui ont été réalisées et décrites dans la littérature.

Dans un deuxième chapitre, nous traiterons du développement de procédés de microstructuration spécifiques au diamant permettant la réalisation de MEMS. La grande dureté mécanique et l'inertie chimique de ce matériau le rendent difficile à microstructurer par des techniques de gravure classiques. C'est pourquoi, les approches développées ici seront basées sur la croissance directe des motifs en diamant. Dans ce chapitre, nous décrirons aussi une technique permettant d'intégrer, sur des micro-leviers en diamant non conducteurs, des piézorésistances en diamant permettant la détection de leurs oscillations, ainsi que des électrodes en diamant qui permettront le couplage de méthodes de transduction par micro-leviers avec des méthodes électrochimiques. Le facteur de jauge des piézorésistances en diamant sera caractérisé dans ce chapitre.

Dans le troisième chapitre, les propriétés de résonance des micro-leviers réalisés seront caractérisées et comparées avec celles de structures en silicium. Nous exploiterons ensuite ces mesures pour déterminer le module d'Young de films en diamant de différentes qualités cristallines. Enfin, nous étudierons l'influence de l'intégration de pistes métalliques utiles à l'actionnement des micro-leviers sur leurs propriétés de résonance.

Le chapitre 4 sera dédié à la caractérisation de la sensibilité des micro-leviers en diamant réalisés pour des applications de transduction bio-chimique ainsi que des méthodes d'actionnement envisagées. Dans un premier temps, nous caractériserons la sensibilité gravimétrique des micro-leviers en diamant dans l'air puis en milieu aqueux. Nous nous intéresserons ensuite à la caractérisation de leur sensibilité à des changements d'état de surface et, en particulier, aux interactions intermoléculaires, en milieu liquide. En parallèle, nous caractériserons des méthodes d'actionnement des micro-leviers en diamant par force de Laplace ou par l'intermédiaire de cellules piezoélectriques externes. Nous nous intéresserons, en particulier, à l'efficacité d'actionnement ainsi qu'aux perturbations que ces méthodes d'actionnement peuvent engendrer sur les propriétés de résonance des structures. Enfin nous caractériserons un premier prototype de carte électronique permettant l'acquisition de la réponse des micro-leviers.

Dans le chapitre 5, nous montrerons l'utilisation de micro-leviers en diamant réalisés pour la détection spécifique de séquences d'ADN en temps réel. Dans cette partie, nous nous intéresserons, en particulier, à l'influence des conditions de fonctionnalisation des micro-leviers en diamant par des

## *Introduction générale*

brins d'ADN sonde sur leur réponse à une séquence d'ADN cible. Dans une autre partie, en utilisant une méthode de greffage électrochimique de brins d'ADN sonde permettant leur immobilisation localisée sur diamant conducteur, nous montrerons la possibilité de détecter des séquences d'ADN cible par mesures différentielles, en comparant la variation de fréquence de résonance d'une poutre fonctionnalisée avec celle d'une poutre de référence identique mais non fonctionnalisée.



# CHAPITRE 1: Le diamant et les MEMS pour les applications de transduction chimique et bio-chimique

## Sommaire

---

<b>1.1 Introduction du chapitre 1 .....</b>	<b>6</b>
<b>1.2 Propriétés physico-chimiques du diamant.....</b>	<b>6</b>
1.2.a Propriétés électriques du diamant .....	6
1.2.b Propriétés thermiques du diamant .....	6
1.2.c Propriétés optiques du diamant.....	7
1.2.d Propriétés chimiques du diamant.....	7
1.2.e Propriétés électrochimiques du diamant.....	10
1.2.f Propriétés mécaniques du diamant.....	11
1.2.g Conclusions sur les propriétés physico-chimiques du diamant.....	15
<b>1.3 Définition d'un capteur.....</b>	<b>15</b>
<b>1.4 Les différentes familles de transducteurs chimiques et bio-chimiques .....</b>	<b>16</b>
1.4.a Transduction par procédés optiques .....	17
1.4.b Transduction par procédés électrochimiques .....	17
1.4.c Transduction par FET (Field Effect Transistors).....	20
1.4.d Transduction par ondes acoustiques .....	21
1.4.d.i. Les transducteurs à onde acoustique de volume .....	22
1.4.d.ii. Les transducteurs à onde acoustique de surface .....	23
1.4.e conclusion sur les types de transducteurs .....	24
<b>1.5 Les transducteurs de type Micro-Electro-Mechanical Systems (MEMS).....</b>	<b>25</b>
1.5.a Historique des MEMS: Evolution des domaines d'applications.....	25
1.5.b Les MEMS pour la détection chimique et bio-chimique.....	25
1.5.b.i L'apparition de transducteurs bio-chimiques de type MEMS.....	25
1.5.b.ii L'utilisation des micro-poutres pour la détection bio-chimique .....	26
1.5.b.iii Choix d'études .....	29
1.5.c Description analytique du comportement des poutres fonctionnant en régime dynamique .....	30
1.5.c.i Définition des limites du modèle considéré .....	30
1.5.c.ii Cas idéal des poutres non amorties et sans contraintes.....	31
1.5.c.iii Cas réel des poutres amorties .....	33
<b>1.6 Etat de l'art sur les applications MEMS en diamant.....</b>	<b>38</b>
1.6.b Les techniques de synthèse CVD du diamant polycristallin .....	38
1.6.b.i. Description du principe de synthèse CVD.....	38
1.6.b.ii. Traitement de la surface des substrats avant synthèse .....	42
1.6.c Etat de l'art sur les MEMS en diamant .....	45
1.6.c.i. Les procédés de micro-structuration du diamant.....	45
1.6.c.ii. Les MEMS en diamant et leurs applications dans la littérature .....	48
1.6.c.iii. Conclusion sur les MEMS en diamant .....	50
<b>1.7 Conclusion du chapitre 1 .....</b>	<b>51</b>

## **1.1 Introduction**

Le diamant est un matériau semi-conducteur aux propriétés physico-chimiques exceptionnelles qui le rendent intéressant pour des applications technologiques. Cependant, la faible disponibilité des cristaux de diamant, leur faible niveau de pureté ainsi que leur taille réduite rendaient ce matériau difficilement exploitable. Depuis le début des années 80, les techniques de synthèse de diamant très pur sous forme de films ont émergé et ont rendu possible l'exploitation de ce matériau pour des applications technologiques. Actuellement, le domaine d'application du diamant concerne l'électronique de puissance, l'électrochimie, la détection de rayonnement de haute énergie, l'optique et la transduction. Le domaine d'application qui nous intéresse ici concerne la transduction à partir de MEMS en diamant. L'objectif de ce chapitre est de présenter, à partir de ses propriétés physico-chimiques, les applications de transduction pour lesquelles le diamant peut être avantageux. Cela nous permettra de focaliser notre étude sur un axe de recherche en particulier, que nous détaillerons dans ce chapitre. Nous en profiterons pour dresser un état de l'art des procédés de synthèse et de micro-structuration du diamant qui nous seront utiles par la suite. Pour finir, nous ferons un état de l'art des applications de MEMS en diamant qui ont été développées ces dernières années afin de justifier l'axe de développement proposé dans cette thèse.

## **1.2 Propriétés physico-chimiques du diamant**

Dans cette partie, nous décrirons brièvement l'ensemble des propriétés physico-chimiques du diamant. Cela permettra de bien comprendre l'intérêt que peut susciter le diamant pour les applications MEMS. En parallèle, nous ciblerons des applications MEMS spécifiques, auxquelles le diamant peut s'avérer être très avantageux.

### **1.2.a Propriétés électriques du diamant**

Le diamant intrinsèque est un semi conducteur à grande bande interdite qui se comporte comme un très bon isolant électrique à 300 K. Cette propriété en fait un très bon candidat pour les applications de détection de rayonnement de haute énergie [Bergonzo2001, Pomorski2009]. La maîtrise du dopage du diamant au cours de sa synthèse, en particulier avec l'élément bore (dopage p) sur une grande gamme ( $10^{16}$  à  $10^{22}$  atomes.cm<sup>-3</sup>, dans le cas du bore) permet la réalisation de composants électroniques, tels que des diodes pour des applications en électronique de puissance ou en Radio Fréquence (*RF*) [Aleksov2004]. Il permet aussi la réalisation d'électrodes pour des applications d'électrochimie [Kraft2007]. Dans ce dernier cas, qui nous intéressera plus particulièrement par la suite, le diamant est généralement lourdement dopé au bore ( $[B] > 10^{20}$  atome.cm<sup>-3</sup>) pour rendre son comportement quasi-métallique.

### 1.2.b Propriétés thermiques du diamant

Le diamant est un excellent conducteur thermique. Sa conductivité thermique est en effet supérieure à tous les métaux. Cela suggère que le diamant peut être utilisé pour des applications de dissipation thermique dans le domaine de l'électronique de puissance et les applications *RF* où il y a un réel besoin de dissiper la chaleur générée par les composants en fonctionnement [Lions2010]. Dans le domaine des MEMS, les applications *RF* sont susceptibles de bénéficier de la grande conductivité thermique du diamant. En effet, les interrupteurs *RF* à base de MEMS, par exemple, peuvent subir de fortes élévations de température en fonctionnement [Oita2009] et causer des dérives importantes de leurs points de fonctionnement. Du fait de sa très forte conductivité thermique, l'utilisation du diamant pour la réalisation de MEMS résonants peut donc apparaître comme une solution avantageuse [Zhu2006]. En parallèle, le diamant possède un faible coefficient de dilatation thermique par rapport aux matériaux de la microélectronique. Cette particularité peut être exploitée pour la réalisation de MEMS actionnés par effet bilame. En effet, dans cette configuration d'actionnement, le MEMS est composé de deux couches de matériaux ayant des coefficients de dilatation thermiques différents. Plus la différence entre les deux coefficients est grande et plus l'actionnement du MEMS est efficace. Nous évoquerons ce type d'actionnement plus en détail, ultérieurement, dans le cas de poutres. L'utilisation d'actionnement par effet bilame de MEMS en diamant pour des applications d'interrupteurs RF a par ailleurs été décrite dans la littérature [Schmid2003].

### 1.2.c Propriétés optiques du diamant

Le diamant monocristallin est un matériau transparent sur une grande partie du spectre, du domaine infrarouge au domaine des rayons X. Son indice de réfraction varie de 2,4 à 2,7 du domaine des infrarouges au domaine des ultraviolets. Dans le cas d'applications MEMS, cette propriété peut être exploitée pour la fabrication de lentilles à distance focale ajustable pouvant être utilisées sur une très large gamme de longueur d'onde. Il a été montré récemment que la réalisation de telles lentilles en diamant polycristallin ou nanocristallin était possible pour ces applications [Kriele2009].

### 1.2.d Propriétés chimiques du diamant

Du fait de sa structure cristalline très dense et de l'état d'hybridation  $sp^3$  du carbone qui le constitue, le diamant possède une très grande inertie chimique. En effet, contrairement aux autres matériaux de la micro-électronique, le diamant ne se corrode pas et résiste aux attaques acides. C'est aussi un matériau bio-inerte. Par ailleurs, des études ont suggéré sa biocompatibilité [Tang1995, Specht2004, Agnès2009] bien qu'elle ne soit pas officiellement reconnue. Ces propriétés font du diamant un matériau attractif pour des applications biologiques et en particulier des applications de transduction bio-chimique. D'autre part, de nombreuses études ont montré la possibilité de fonctionnaliser la surface du diamant [Szunerits2007, Krüger2006, Nichols2005, Sun2007, Nebel2007]. En effet, bien que le diamant ne soit composé que d'atomes de carbone, sa surface est stabilisée par des liaisons avec d'autres éléments chimiques tels que l'hydrogène, l'oxygène, le fluor,

l'azote. Cela offre de nombreuses voies pour la fonctionnalisation chimique des surfaces en diamant. Au cours de ces dernières décennies, différents procédés de fonctionnalisation du diamant ont pu être explorés en exploitant différents états de surface du diamant (diamant hydrogéné, diamant oxydé chimiquement, électrochimiquement ou par plasma oxygène). Le but de ces approches est de modifier la surface du diamant pour pouvoir y greffer des terminaisons. Ces dernières permettront ensuite d'immobiliser chimiquement des molécules d'intérêt. Dans de nombreux cas, des molécules intermédiaires appelées *linkers* ou bras espaceurs (*spacer arm*) sont greffées sur la surface traitée du diamant et utilisées pour accrocher les molécules d'intérêt. Les bras espaceurs servent en général à limiter l'encombrement stérique des molécules d'intérêt. D'autres stratégies plus directes consistent à modifier la surface du diamant de manière à pouvoir greffer directement les molécules sondes sans avoir à utiliser de bras espaceurs. La figure 1.1 illustre le principe de fonctionnalisation d'une surface.

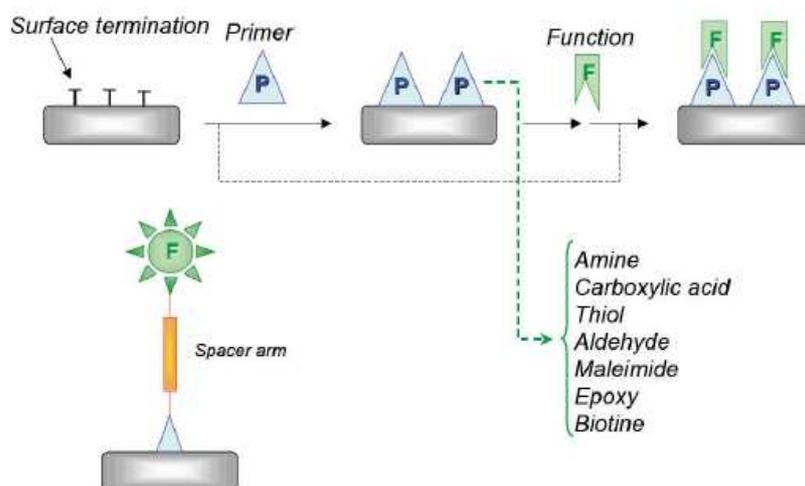


Figure 1.1: Schéma de principe de fonctionnalisation de surface du diamant [Mailley2009]

Les nombreuses voies de fonctionnalisation incluent des réactions d'estérification [Bouvier2005, Delabougli2003, Szunerits2007\_bis], de silanisation ou des réactions basées sur la chimie du phosphate de zirconium [Szunerits2007] sur surface de diamant préalablement hydroxydée. D'autres méthodes de fonctionnalisation sont basées sur la réduction électrochimique de sels diazonium sur surface hydrogénée ou oxydée de diamant. Ces méthodes, très prisées, permettent d'avoir des liaisons C-C très robustes avec la surface du diamant [Uetsuka2007]. Ces méthodes sont généralement basées sur la réduction électrochimique de sel de nitrophenyl sur une surface de diamant hydrogénée ou oxydée, puis sur la réduction électrochimique des terminaisons nitro en amine primaire qui permet l'immobilisation aisée de bio-molécules. Par exemple, cette approche a été décrite, dans la littérature, pour greffer des séquences d'ADN [Nebel2007] ou des enzymes [Wang2006]. D'autres techniques exploitent la propriété des surfaces de diamant hydrogénées à émettre des électrons sous rayonnement ultraviolet pour venir accrocher des chaînes carbonées dont les terminaisons peuvent être chimiquement modifiées en amine primaire [Yang2007]. La figure 1.2 résume les différentes stratégies de fonctionnalisation de surfaces de diamant développées dans la littérature.

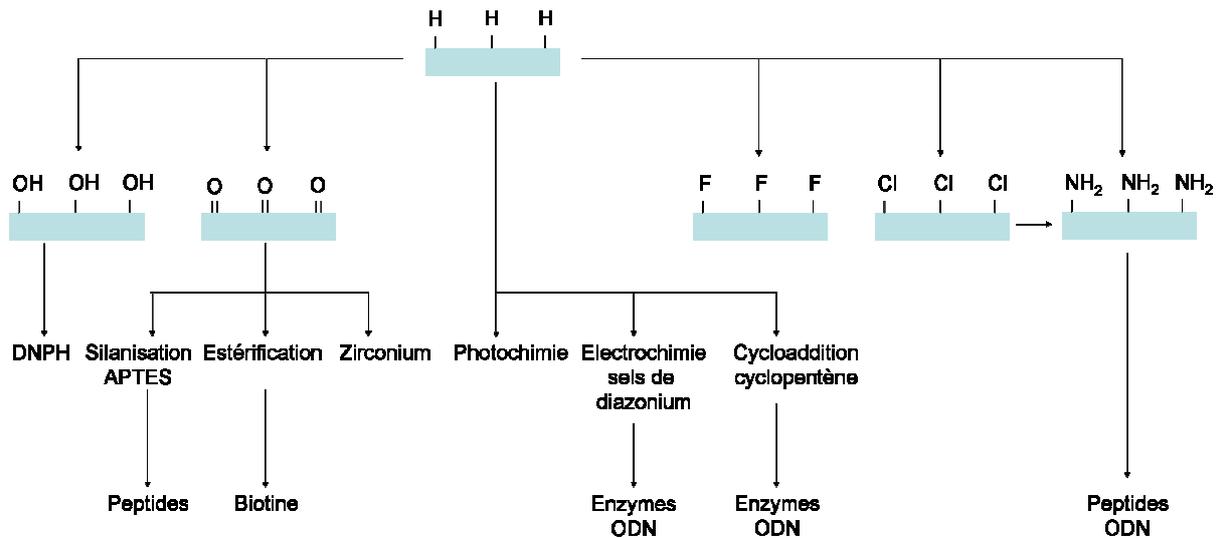


Figure 1.2: Illustration des différentes stratégies de fonctionnalisation de surface en diamant

La plupart des approches évoquées permettent d'immobiliser les molécules d'intérêt sur diamant avec des liaisons carbone-carbone ou azote-carbone très fortes. Par exemple, une étude a montré la très grande stabilité de l'accroche de molécules d'ADN sur diamant malgré plusieurs cycles de dénaturation/hybridation comme l'illustre la figure 1.3 [Yang2002].

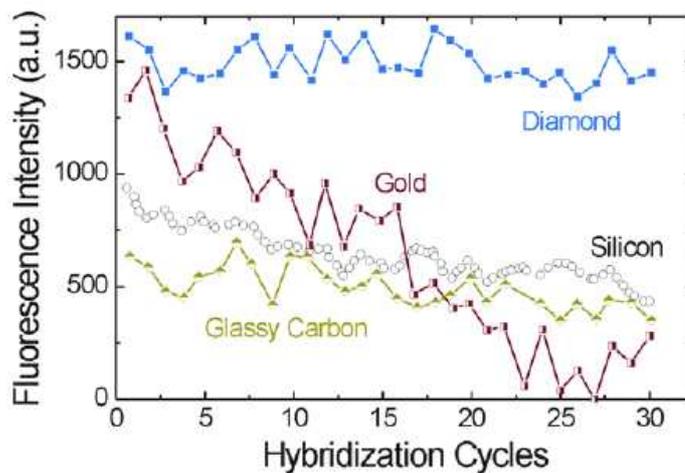


Figure 1.3: Comparaison de la stabilité des cycles d'hybridation/dénaturation de brins d'ADN greffés sur différents matériaux par mesures d'intensité de fluorescence émise par le brin d'ADN complémentaire marqué par un fluorophore. Les substrats utilisés sont ici du diamant, de l'or, du silicium et du carbone vitreux, respectivement [Yang2002]

La plupart de ces méthodes impliquent généralement plusieurs étapes et nécessitent dans quelques cas du support matériel (potentiostat pour les procédés électrochimiques ou lampe UV pour les greffages photochimiques). Récemment, il a été montré que des molécules possédant des amines primaires pouvaient être immobilisées directement, en une étape, sur des surfaces hydrogénées de

diamant [Agnès2010]. Bien que la nature de la liaison chimique entre la surface du diamant et les molécules immobilisées par ce procédé, ne soit pas encore identifiée, il a été montré que cette liaison était très forte [Agnès2010]. Par la suite, nous utiliserons ce procédé pour fonctionnaliser les surfaces de nos micro-structures en diamant car cette procédure de greffage est simple et efficace.

### 1.2.e Propriétés électrochimiques du diamant

Le diamant possède des propriétés qui en font un matériau de choix pour les électrochimistes. Tout d'abord, il possède une fenêtre de potentiel très large en milieu aqueux en comparaison de celles d'autres matériaux utilisés en électrochimie comme l'or, le platine, le graphite ou le carbone vitreux. La largeur de sa fenêtre de potentiel qui dépend de la concentration de dopants incorporés, est de l'ordre de 3V ou plus, en milieu aqueux. Une large fenêtre de potentiel est très avantageuse dans la mesure où l'analyse de composés redox à potentiel redox élevés est rendue possible sans que la décomposition du solvant interfère. La figure 1.4 présente une comparaison entre la fenêtre de potentiel de différentes électrodes en diamant à différents niveaux de dopages et celle d'électrodes en or, platine et carbone vitreux. Nous pouvons voir ici que la fenêtre de potentiel du diamant décroît lorsque l'on augmente le niveau de dopage, mais reste toutefois supérieure à tous les autres matériaux présentés sur cette figure.

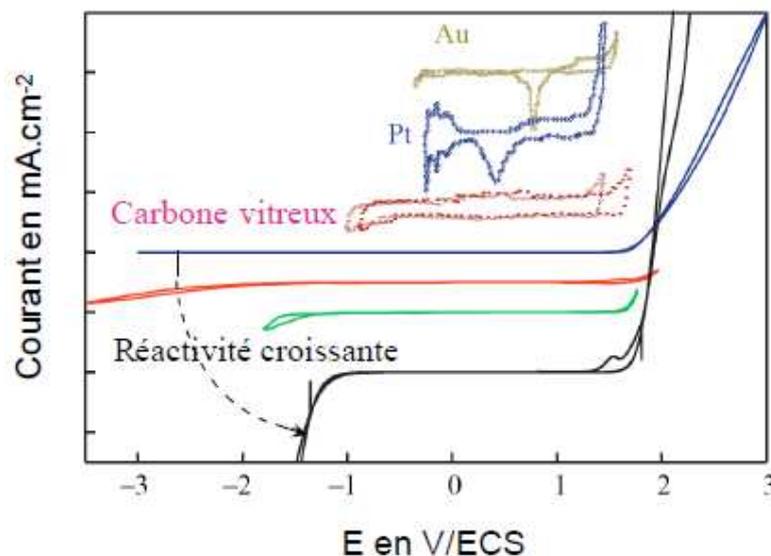


Figure 1.4: Fenêtres de potentiel d'électrodes en or (pointillés jaune), en platine (pointillés bleu), en carbone vitreux (pointillés magenta) et en diamant pour différents niveaux de dopage au bore : diamant monocristallin intrinsèque hydrogéné (ligne bleu), diamant polycristallin dopé  $[B]=5.10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (ligne rouge), diamant polycristallin dopé  $[B]=5.10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (ligne verte), diamant monocristallin dopé  $[B]=3.10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (ligne noire) [Vanhove2010]

Le diamant possède aussi une très faible capacité de double couche qui est de l'ordre de 2 à  $3 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$  lui permettant d'avoir un très faible courant de nature capacitive. Cette propriété permet la mesure de courant d'oxydation ou de réduction avec un meilleur rapport signal sur bruit.

Par ailleurs, les électrodes en diamant, dans des conditions de dopage optimales, ont de très bonnes réactivités, c'est-à-dire des vitesses de transfert de charges très grandes et comparables à celles d'électrodes en platine. Leur réactivité, exprimée par leur vitesse de transfert de charges  $k_o$ , définie en annexe, est comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^{-1}$  cm.s<sup>-1</sup>. D'autre part, des traitements d'activation électrochimiques permettent d'améliorer la stabilité du comportement électrochimique des électrodes en diamant et de les régénérer en éliminant les adsorbats qui se sont accumulés à sa surface au cours du temps ou durant une analyse [Vanhove2010].

Enfin, le diamant est moins sensible à l'encrassement que d'autres matériaux utilisés en électrochimie. En effet, du fait de la compacité de sa maille cristalline, le diamant ne s'encrasse qu'en surface par l'adsorption d'espèces organiques. Les électrodes métalliques ou en graphite quant à elles peuvent s'encrasser en volume. Pour cette raison une étape de polissage mécanique de la surface de ces électrodes est souvent nécessaire avant leur utilisation pour garantir une bonne réactivité. A l'inverse, les électrodes en diamant peuvent être régénérées rapidement, par un simple traitement électrochimique dans divers milieux liquides (solutions salines, alcools et dans quelques milieux biologiques).

### 1.2.f Propriétés mécaniques du diamant

Le diamant monocristallin possède des propriétés mécaniques exceptionnelles qui sont résumées et comparées à celles d'autres semi-conducteurs dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Comparaison des propriétés mécaniques du diamant avec celles du silicium [Sahli1997]

Propriétés mécaniques	Si	GaAs	SiC	Diamant monocristallin	Diamant polycristallin
Masse volumique (kg.m <sup>-3</sup> )	2329	5317	3216	3520	3520
Dureté mécanique (GPa)	8,5	7	24,8	100	
Module d'Young (GPa)	130-180	85	700	1050-1200	800-1180
Coefficient de Poisson	0,22-0,24	0,31-0,32		0,1-0,21	0,07-0,148
Coefficient de dilatation thermique (m.°C <sup>-1</sup> )	2,6.10 <sup>-6</sup>	5,9.10 <sup>-6</sup>	4,7.10 <sup>-6</sup>	1,1.10 <sup>-6</sup>	2,6.10 <sup>-6</sup>

D'une part, son module d'Young, dont la valeur se situe entre 1150 et 1200 GPa, est le plus élevé de tous les matériaux. Cela le rend très résistant à la fracture. De ce fait, le diamant est très avantageux pour les applications impliquant des résonateurs MEMS car un module d'Young élevé implique des fréquences de résonance et des facteurs de qualité élevés pour des éléments mécaniques. Une grande résistance à la fracture permet quant à elle, de limiter les pertes de structures mécaniques durant leurs étapes de leur fabrication. Par ailleurs, le diamant a aussi la dureté mécanique la plus élevée de tous les matériaux existant. Cela laisse envisager des applications nécessitant des structures très résistantes aux contacts avec d'autres matériaux, comme c'est le cas, par exemple, pour des applications AFM. Enfin, le diamant monocristallin possède un très faible coefficient de friction [Liao2011]. Cela suggère de faibles pertes mécaniques internes et par conséquent un très bon facteur

de qualité intrinsèque au matériau pour des résonateurs mécaniques. Cependant, du fait de la faible disponibilité des substrats en diamant monocristallin, de leur taille réduite (3 à 4 mm<sup>2</sup> typiquement) et de leur coût, la fabrication de masse de MEMS en diamant monocristallin est peu envisageable.

A l'inverse, des films de diamant polycristallin peuvent être synthétisés par technique CVD (Chemical Vapor Deposition) sur grande surface et sur des substrats de silicium, typiquement. Ces films de diamant sont composés de grains de diamant dont la frontière est riche en phase graphite et amorphe du carbone. Leurs propriétés mécaniques sont intimement liées à leurs conditions de synthèses : mélange gazeux utilisé, densité de plasma, température de synthèse, taux d'impuretés incorporés, géométrie du réacteur etc. Au regard de ces considérations, on comprend qu'il existe une quantité très importante de types de films de diamant qui n'auront pas nécessairement les mêmes propriétés mécaniques. Nous pouvons classer les films de diamant par catégorie en fonction de la morphologie des grains de diamant :

-Les films de diamant polycristallin : Ces films sont composés de grains de diamant dont la croissance s'est effectuée de manière colonnaire. Typiquement, les dimensions des cristaux d'un film de diamant polycristallin sont de l'ordre de quelques centaines de nanomètres et la rugosité correspond approximativement à 10% de l'épaisseur du film. La morphologie des cristaux de diamant constituant le film est dépendante des conditions de croissance. Par exemple, à forte densité de plasma, les faces cristallines (100) poussent plus vite que les faces (111). Il en résulte des cristaux de diamant majoritairement orientés suivant des faces (111). En optimisant les conditions de synthèse, il a été montré que des films de diamant polycristallin hautement orientés, c'est-à-dire des films dont les cristaux ont des orientations cristallines très proches les uns par rapport aux autres, pouvaient être obtenus [Kohn2001].

-Les films de diamant nanocristallin et ultra-nanocristallin (NCD et UNCD) : Ces films de diamant se composent d'un empilement de cristaux de diamant sans orientation cristalline spécifique dont les dimensions sont de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Ces films sont obtenus en optimisant les conditions de synthèse de telle sorte que le taux de nucléation secondaire, c'est-à-dire la création de nouveaux cristaux de diamant, soit privilégié par rapport à la croissance des cristaux. Par rapport aux films polycristallins, les films nanocristallins se distinguent par une augmentation du rapport  $sp^2/sp^3$  car le volume global des joints de grains augmente du fait de la réduction de la taille des cristaux et de l'augmentation de leur nombre par unité de volume. La taille des grains des films NCD sont de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres alors que celle des grains de films UNCD est plutôt inférieure à 10 nm. Bien que les propriétés mécaniques de tels films soient moins bonnes que celles de films polycristallins du fait de la proportion importante de phase  $sp^2$ , leur faible rugosité de surface s'est avérée séduisante pour la fabrication de MEMS [Auciello2004, Privorotskaya2010].

La figure 1.5 présente des images MEB de films de diamant polycristallin, polycristallin hautement orienté et NCD.

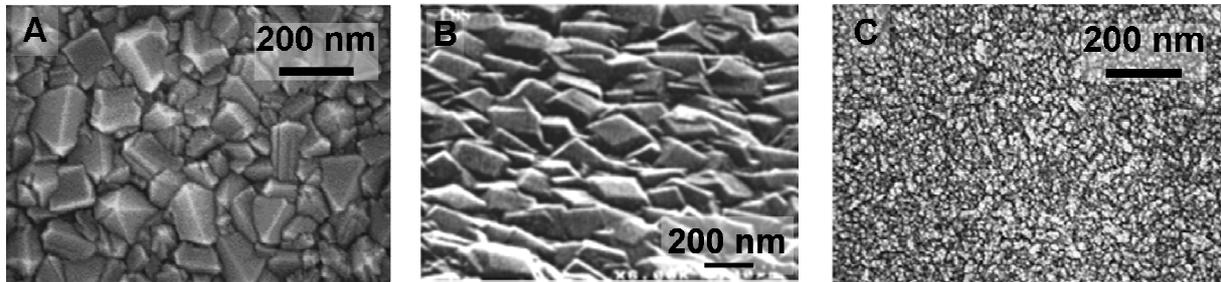


Figure 1.5 : Images MEB de films de diamant polycristallin (A) [Williams2011], polycristallin hautement orienté (B) [Kohn2001] et NCD (C) [Williams2011]

Des études récentes ont montré que les propriétés mécaniques du diamant étaient fortement dépendantes de ses conditions de synthèse. Par exemple, plusieurs groupes ont montré que le module d'Young de films de diamant CVD chute en fonction de ses conditions de synthèse. Ce dernier se dégrade en augmentant la proportion de méthane par rapport à l'hydrogène lors de la synthèse du film. La figure 1.6a présente l'évolution du module d'Young de films de diamant en fonction de la proportion de méthane utilisée et pour deux densités de puissance [Williams2011]. Les spectres Raman associés aux films de diamant synthétisés sous faible densité de puissance sont présentés sur la figure 1.6b et montrent une nette augmentation des pics relatifs à la phase  $sp^2$  et amorphe du carbone ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ,  $1490\text{ cm}^{-1}$  et  $1550\text{ cm}^{-1}$ ) par rapport au pic du diamant à  $1332\text{ cm}^{-1}$ . La figure 1.6a montre que le module d'Young chute suivant une tendance quasi-linéaire en fonction de la proportion de méthane utilisée dans la synthèse. D'autre part, cette figure illustre clairement qu'à plus haute densité de puissance, la décroissance du module d'Young avec la proportion de méthane est moins marquée qu'à faible densité de puissance. Pour des proportions de méthane inférieures à 1%, la valeur du module d'Young est proche de celle du diamant monocristallin (1150-1200 GPa) pour des films synthétisés à haute densité de puissance. Inversement, pour de plus faibles valeurs de densité de puissance, la figure 1.6a montre que le module d'Young de films de diamant pouvait être très fortement dégradé par rapport au module d'Young du diamant monocristallin, lorsque le rapport  $sp^3/sp^2$  diminue. Dans une étude antérieure, il a été vérifié que les contraintes résiduelles dans le matériau suivaient la même tendance que le module d'Young : elles diminuent en même temps que le module d'Young [Kriele2009].

Une étude analogue plus ancienne [Djemia2001] a montré la même dépendance des propriétés élastiques (module d'Young, coefficient de Poisson) de films de diamant polycristallin et nanocristallin. Dans cette étude, l'utilisation de procédés de croissance de film de diamant différents (mélange gazeux) de Kriele2009 et Williams2011 permettait d'obtenir des gammes de rapports  $sp^3/sp^2$  des films de diamant similaires, notamment en injectant des mélanges  $CH_4/CO_2$  avec des proportions élevées de méthane. Les rapports  $sp^3/sp^2$  obtenus par analyse Raman étaient compris entre 75 et 97%. Cette étude a aussi montré que le module d'Young pouvait atteindre des valeurs très inférieures (<600 GPa pour un rapport  $sp^3/sp^2$  de 75%) à celle du diamant monocristallin.

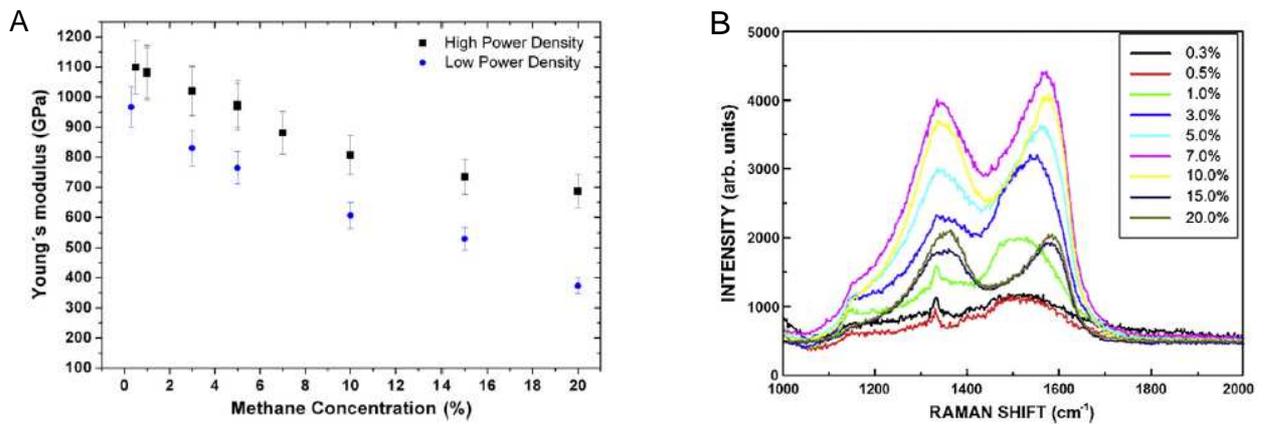


Figure 1.6: a) Influence des conditions de synthèse du diamant MPCVD (densité de puissance et proportion de méthane utilisé dans la phase gazeuse) sur le module d'Young, b) spectres Raman des films synthétisés sous faible densité de puissance [Williams2011]

Ces études mettent en avant que non seulement les conditions de synthèse influent sur les propriétés mécaniques des films de diamant mais aussi la technique d'ensemencement de nanoparticules de diamant avant croissance. Il semble donc préférable d'avoir une densité maximale de nano-particules de diamant pré-déposées sur la surface du substrat pour avoir un module d'élasticité le plus élevé possible.

Des caractérisations effectuées sur des poutres en diamant nanocristallin ont montrées que, les propriétés élastiques étaient indépendantes de l'épaisseur du film, du moins pour des films d'épaisseur supérieure au  $\mu\text{m}$  [Hernandez2005], comme le présente la figure 1.7.a. Par ailleurs, des mesures de fréquence de résonance effectuées sur des microstructures en diamant UNCD en fonction de la température ont révélé une décroissance du module d'Young lorsque la température augmente [Adiga2009] (figure 1.7.b).

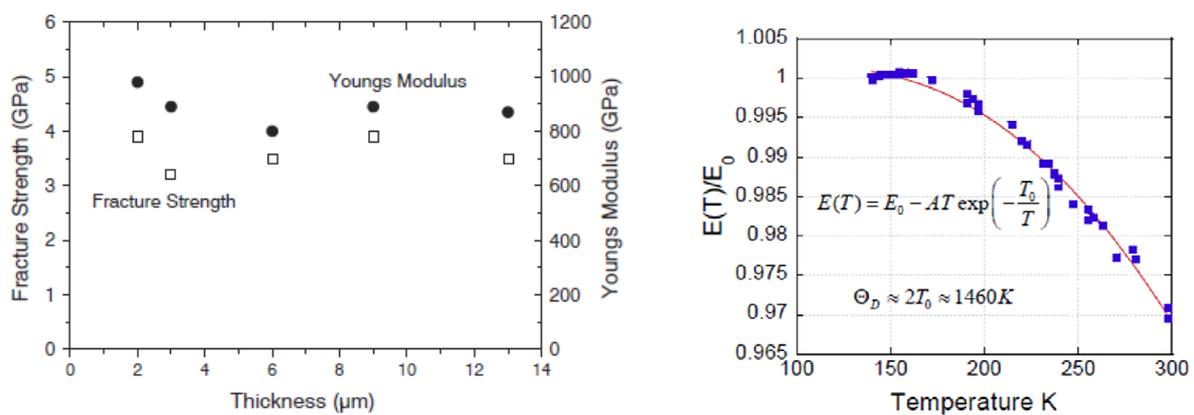


Figure 1.7: a) Mesures de résistance à la fracture et de module d'Young de films nanocristallin de différentes épaisseurs [Hernandez2005] et b) dépendance du module d'Young de structures en diamant NCD en fonction de la température [Adiga2009]

Enfin, en tant que semi-conducteur, le diamant possède des propriétés piezorésistives. Cela peut s'avérer avantageux pour les applications MEMS car l'intégration de jauges de contraintes piezorésistives sur les structures mécaniques rend possible la transduction de leurs déformations mécaniques. Des calculs théoriques [Fang1999] et des mesures expérimentales [Aslam1992, Tang2006, Adamschik2001, Boiko1997, Yamamoto2007] ont montré que le diamant polycristallin pouvait avoir des coefficients de piezorésistivité importants, en particulier dans le cas du diamant monocristallin. Des valeurs de facteur de jauges compris entre 4 et 2000, dépendant des conditions de synthèse et de mesure ont été reportées dans la littérature. Ce point sera explicité plus en détail dans le chapitre 2.

### 1.2.g Conclusion sur les propriétés physico-chimiques du diamant

Nous avons mis en avant dans cette partie, que le diamant possède d'excellentes propriétés mécaniques qui le rendent attractif pour les applications de résonateurs MEMS. Par ailleurs, nous avons vu que ses propriétés chimiques étaient très intéressantes : d'une part parce que le diamant est chimiquement inerte, ce qui le rend très résistant aux environnements corrosifs, et d'autre part, parce qu'il existe de nombreuses méthodes pour fonctionnaliser sa surface par des molécules d'intérêt biologique. La plupart de ces méthodes permettent d'ailleurs de fonctionnaliser de manière très robuste la surface du diamant. Enfin, nous avons évoqué que le diamant avait d'excellentes propriétés électrochimiques. Un certain nombre de méthodes de fonctionnalisation du diamant sont basées sur des procédés électrochimiques. Au regard de ces propriétés, il paraît avantageux de développer des transducteurs MEMS résonants en diamant pour la détection bio-chimique. Par ailleurs, l'intégration d'électrodes en diamant sur des dispositifs MEMS permettrait de greffer de manière localisée des molécules d'intérêt et d'autre part, de coupler la transduction mécanique avec la transduction électrochimique. Le couplage de deux méthodes de détection peut être avantageux dans la mesure où dans certains cas, l'un des deux systèmes peut être plus approprié que l'autre. Par exemple les systèmes électrochimiques ne fonctionnent qu'en présence d'espèces redox. Nous allons donc focaliser notre étude sur le développement de transducteurs bio-chimiques de type MEMS en diamant.

### 1.3 Définition d'un capteur

De manière générale, un capteur est un système dont la fonction est de détecter ou de quantifier une grandeur physique appelée mesurande. Un capteur se compose typiquement, d'un transducteur, d'un système de commande et dans certains cas de figure, d'une partie sensible. Le rôle du transducteur est de permettre la conversion de la grandeur mesurée en signal exploitable qui est généralement de nature électrique. Le système de commande assure typiquement des fonctions de traitement des signaux issus du transducteur (amplification, filtrage...), de pilotage du transducteur et d'interfaçage avec l'utilisateur. Nous avons vu dans la partie précédente que les propriétés physico-chimiques du diamant le rendaient particulièrement adapté pour des applications de bio-détection à base de MEMS résonant.

Les capteurs bio-chimiques fonctionnent en immobilisant sur leur surface sensible des molécules qui vont permettre, par le biais de réactions chimiques avec l'analyte, d'induire une réponse du transducteur. Les performances d'un capteur bio-chimique sont déterminées par sa sensibilité, sa limite de détection et sa spécificité. Pour la transduction, différents paramètres peuvent être exploités. Ces paramètres peuvent être, généralement, de nature optique, électrochimique ou mécanique. La partie sensible des capteurs bio-chimiques est, en général constituée d'espèces biologiques immobilisées sur la surface du transducteur avec lesquelles les espèces à détecter ont une très grande affinité. Ces espèces peuvent être des anticorps, des protéines, des peptides, des cellules, des acides nucléiques tels que des séquences d'ADN ou même des empreintes moléculaires [Luppa2001] suivant l'application visée. Ces molécules permettent la détection de molécules cibles de manière très spécifique.

Actuellement, la plupart des bio-capteurs commercialisés sont de gros équipements de laboratoire très sensibles qui ont prouvé leur fiabilité et leur efficacité pour la bio-détection. Cependant, ces équipements sont en général basés sur des méthodes indirectes employant des labels et ne permettent pas de faire de la détection en temps réel. L'ajout d'étapes liées au greffage des marqueurs rend ces méthodes longues. De plus, l'utilisation de moyens indirects peut engendrer des risques d'erreurs de lecture et d'interprétations supplémentaires car la méthode est rendue sensible aux phénomènes parasites pouvant toucher le ou les intermédiaires. Par exemple, dans les méthodes par label, les marqueurs peuvent dans certains cas interférer avec les fonctions chimiques de l'analyte et réduire son activité chimique [Waggoner2007]. D'autre part, de nombreuses précautions doivent être prises dans l'usage de ces méthodes par label pour limiter les problèmes liés au risque de dénaturation des labels ou d'adsorption non spécifiques qui dégradent la limite de détection de ces systèmes. C'est pourquoi l'usage de ces méthodes nécessite, en général, des spécialistes. A l'inverse, le développement de nouvelles méthodes de détection sans marqueur rendrait la détection bio-chimique plus universelle, plus rapide, plus accessible aux utilisateurs. D'autre part, la miniaturisation de ces capteurs permettrait de les rendre transportables et intégrables dans des systèmes plus complexes comme les systèmes *lab-on-chip*. Ces systèmes ont pour vocation de permettre la réalisation d'un ensemble d'analyses biochimiques qui sont généralement effectuées en laboratoire sur une seule puce électronique.

#### **1.4 Les différentes familles de transducteurs chimiques et bio-chimiques**

Dans cette partie, nous allons décrire, de manière non exhaustive, différents types de transducteurs existants. Ces transducteurs peuvent exploiter différents paramètres physiques liés à l'immobilisation des molécules cibles sur le transducteur. Ces paramètres peuvent être de nature optique (changement d'indice de réfraction), électrochimique (réactions avec des espèces électro-actives), électrique ou mécanique (variation de masse, variation des propriétés mécaniques en surface). Nous classerons ces différents transducteurs en fonction du type de procédé physique qu'ils exploitent en nous attachant uniquement sur les transducteurs utilisant des méthodes optiques, électrochimiques et mécaniques. Dans chaque partie nous ne détaillerons que les méthodes de transduction les plus

utilisées. Nous en profiterons aussi pour faire un état de l'art de l'utilisation du diamant dans ces technologies.

#### 1.4.a Transduction par procédés optiques

Les transducteurs optiques sont sans doute les moyens de transduction les plus utilisés dans le domaine de la biologie. Les méthodes optiques les plus couramment utilisées sont des méthodes employant des labels, tels que des marqueurs fluorescents, greffés sur les molécules cibles. Ces méthodes ont démontré leur très grande sensibilité puisque par exemple, des systèmes de détection par fluorescence ont permis la reconnaissance de molécule unique [Weiss1999]. Typiquement, les systèmes commerciaux ont une résolution pouvant descendre jusqu'à 0.1 molécules fluorescentes par  $\mu\text{m}^2$ . La localisation des zones de fonctionnalisation sur un échantillon rend possible l'analyse multiparamétrique ou la multi-détection à l'instar des bio-puces d'ADN où différentes séquences d'ADN sondes sont greffées de manière à former une matrice dont chaque point sera capable de piéger une séquence spécifique. La mesure de l'intensité de la lumière réémise par fluorescence permet des comparaisons de quantité d'analytes immobilisés par unité de surface entre différents plots ayant subi des paramètres de greffage différents. Cependant la quantification d'espèces immobilisée est plus difficilement réalisable à moins de coupler et de calibrer l'analyse à une mesure spectrophotométrique. D'autre part, ces méthodes de transduction par label ne permettent pas de faire de la reconnaissance en temps réel. Par conséquent, les cinétiques d'immobilisation d'analytes sont difficilement accessibles par les techniques optiques par label. Les inconvénients de l'imagerie de fluorescence sont liés essentiellement à leur nature de méthode de détection par label. Ces désavantages ont été décrits dans la partie précédente [Waggoner2007]. Afin de s'affranchir de l'utilisation de labels, des méthodes optiques alternatives exploitant des effets de changement d'indice optique ou de propriété d'absorbance ont été développées. Depuis quelques années des plateformes, telles que des cavités optiques résonantes [Chan2001], des guides d'onde [Saarinen2005], des techniques de spectroscopie par interférences réflectométriques telles que des réflectomètres de Bragg [Lin1997] et des plateformes par résonance plasmonique de surface [Homola1999, Guedon2000] ont montré leurs possibilités à être utilisés en tant que bio-capteurs.

#### 1.4.b Transduction par procédés électrochimiques

La transduction par procédés électrochimiques est aussi très populaire dans le domaine de la détection chimique et bio-chimique, d'une part pour la simplicité des principes de détection mais aussi pour la compatibilité des procédés de fabrication de ces transducteurs avec les techniques de micro-structuration utilisées en micro-technologie. Cela ouvre la voie à la miniaturisation et à l'intégration de tels capteurs. Il existe trois types de transduction chimique : potentiométrique, ampérométrique et impédancemétrique. En potentiométrie, les électrochimistes s'intéressent aux variations du potentiel de repos de l'électrode de mesure qui varie en fonction de la concentration des espèces électroactives dans le milieu selon la loi de Nernst. En ampérométrie, c'est l'évolution du courant induit par la présence d'espèces électroactives à un potentiel appliqué qui est mesurée. Enfin, en impédancemétrie,

on s'intéresse à l'évolution de la fonction de transfert de l'électrode de mesure en fonction des espèces qui viennent s'y fixer. Parmi ces trois catégories de transductions électrochimiques, les méthodes ampérométriques sont les plus utilisées. C'est pourquoi, nous allons détailler les procédés de transduction ampérométriques dans la suite.

Les méthodes de transduction ampérométriques exploitent des réactions redox pouvant avoir lieu en surface d'une électrode de mesure et qui aboutissent à un transfert d'électrons entre les espèces redox et l'électrode. Ces méthodes sont généralement effectuées en utilisant un système à trois électrodes constitué par l'électrode de mesure, une contre-électrode sur laquelle a lieu la réaction redox inverse de celle qui a lieu sur l'électrode de mesure de manière à assurer le retour du courant et enfin une électrode de référence dont la fonction est de fixer un potentiel de référence au système. En fonction de la technique ampérométrique utilisée et de la taille de l'électrode de travail la limite de détection de tels systèmes se situe entre le nM et le pM. La limite de détection des systèmes ampérométriques est supérieure à celle des systèmes optiques utilisant des marqueurs, qui peut descendre jusqu'au fM. Cependant, la limite de détection des systèmes électrochimiques est suffisamment basse pour que ces techniques de transduction puissent être utilisées dans un grand nombre d'applications, incluant la bio-détection ou la détection de polluants à l'état de trace [Wang2002]. D'autre part ils sont facilement intégrables, leur production peut être réalisée à grande échelle puisque la fabrication de ces systèmes utilise les moyens de la micro-électronique. Cependant, le facteur limitant majeur des transducteurs électrochimiques réside dans le fait que par nature, ils ne fonctionnent qu'en présence d'espèces redox.

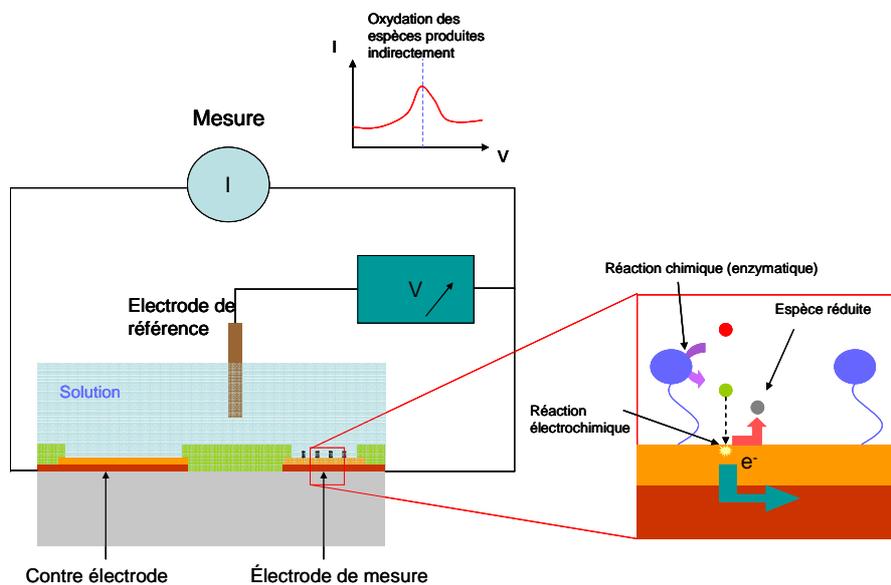


Figure 1.8: Principe de mesure d'un système ampérométrique à trois électrodes

Du fait de ses propriétés électrochimiques très avantageuses évoquées dans la partie 1.2.e, le diamant a tout naturellement suscité l'intérêt des électrochimistes pour les applications de détection bio-chimiques existantes : détection de substances organiques et inorganiques, dépollution, bio-

détection, interfaçage biologique [Vanhove2010, Kraft2007]. En effet, nous avons vu que le diamant avait une fenêtre de potentiel très large, un bruit de fond très faible et une vitesse de transfert électronique rapide.

En tant que transducteur bio-chimique, des électrodes en diamant ont été utilisées avec succès pour la détection de séquences d'ADN [Nebel2007], bien que l'ADN ne soit pas une molécule électro-active. La détection consiste ici à exploiter l'augmentation de l'encombrement stérique et des forces de répulsion électrostatique entre les brins d'ADN qui limitent l'accès des espèces redox chargées négativement à la surface de l'électrode. Cela contribue à rendre l'électrode moins réactive. L'observation de l'évolution de la réponse du système dans une solution de  $K_3Fe(CN)_6 / K_2Fe(CN)_6$  (1:1) permet de détecter la variation de réactivité de l'électrode en mesurant la décroissance du pic de réduction du  $(Fe(CN)_6)^{2-}$  ou le pic d'oxydation du  $(Fe(CN)_6)^{3-}$  comme illustré sur la figure 1.9.

Une application bien connue impliquant des systèmes ampérométriques concerne la détection enzymatique. Dans la littérature, la réalisation de bio-capteurs de première génération [Wang2006] et de troisième génération [R-Retama2006, Härtl2004] exploitant des électrodes en diamant ont été décrites pour la détection du glucose. Les principes de détection de bio-capteurs enzymatiques ampérométriques de génération 1, 2 et 3 sont résumés par la figure 1.10.

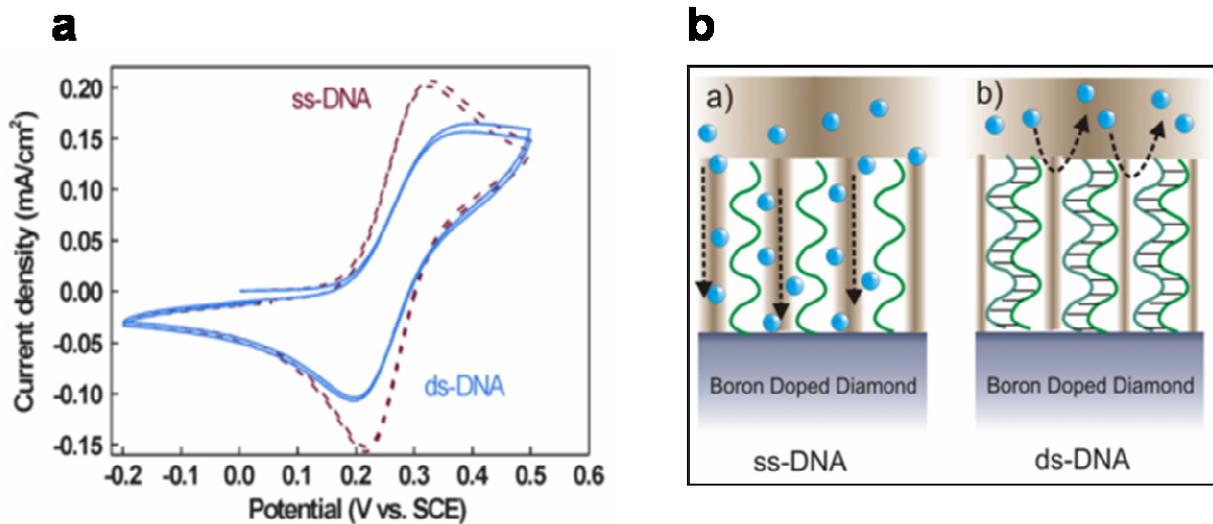


Figure 1.9: a) Cycles de voltamétrie effectués dans  $K_3Fe(CN)_6 / K_2Fe(CN)_6$  sur une électrode fonctionnalisée avec une séquence d'ADN avant et après hybridation. b) Illustration du principe de détection mis en jeu [Nebel2007]

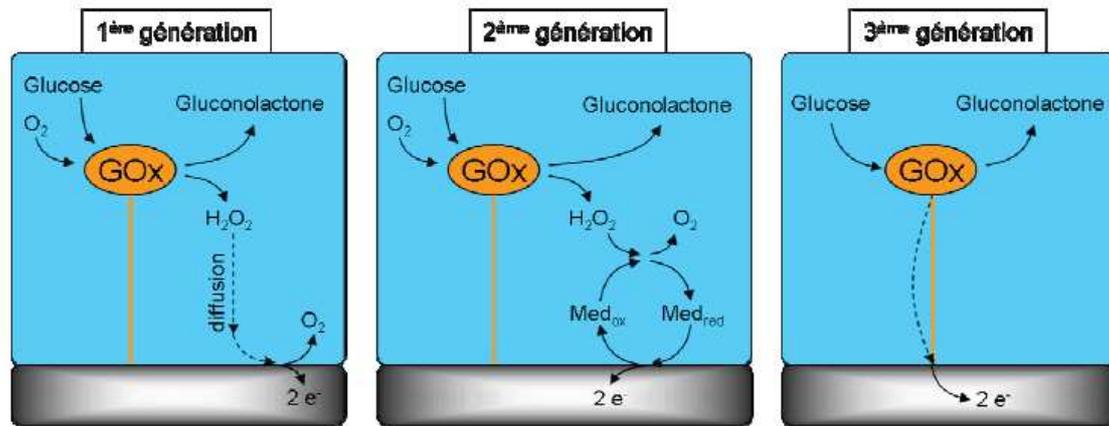


Figure 1.10: Illustration du principe d'un bio-capteur enzymatique ampérométrique de première, deuxième et troisième génération [Agnès2009]

#### 1.4.c Transduction par FET (Field Effect Transistors)

Les architectures FET sont composées de deux électrodes (la source et le drain) entre lesquelles un canal est lié. La conductivité de ce canal est pilotée par le potentiel électrique d'une troisième électrode (électrode de grille) placée au dessus du canal et séparée de ce dernier par une couche diélectrique. En solution ionique, le potentiel d'équilibre de l'électrode de grille est dépendant de présence des ions en solution. Ainsi la conductivité du canal varie suivant la concentration en ions et du type d'ions au voisinage de la grille. On parle alors de ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor).

Sur diamant, la conductivité de surface de film hydrogéné non dopé a pu être exploitée pour la réalisation de transducteurs FET. Dans ce type de configuration, réalisée pour la première fois en 2001 [Kawarada2001], la surface hydrogénée de diamant, connectée en deux bouts à deux électrodes (drain et source) joue le rôle de canal tandis que la solution en contact direct avec le film de diamant joue le rôle de la grille. On parle alors de SGFET (Solution Gate Field Effect Transistor). Dans cette architecture, on s'affranchit de la nécessité d'avoir à déposer une couche de diélectrique qui dégrade les performances du transducteur en termes de détection et de stabilité [Kawarada2001]. Dans le cas des SGFET, l'avantage d'utiliser du diamant par rapport au silicium, par exemple, réside dans le fait qu'aucun oxyde natif ne se forme à la surface de la grille au cours du temps et qui par conséquent provoquerait une dérive des performances du transducteur. Le principe de fonctionnement des SGFET en diamant est illustré sur la figure 1.11 dans le cas d'un capteur enzymatique.

Des architectures SGFET en diamant ont pu être exploitées pour la détection enzymatique [Härtl2008], comme illustré sur la figure 1.11, l'étude d'interactions cellules-protéines [Rezek2010] ou la détection de séquences d'ADN [Song2006] où des concentrations de 10pM ont pu être détectées et discriminées par rapport à des séquences non-complémentaires dont 3 paires de bases sur 21 différaient de la séquence complémentaire. Récemment, des matrices de SGFET en diamant ont été utilisées avec succès pour l'enregistrement de potentiel extra-cellulaires [Dankerl2009].

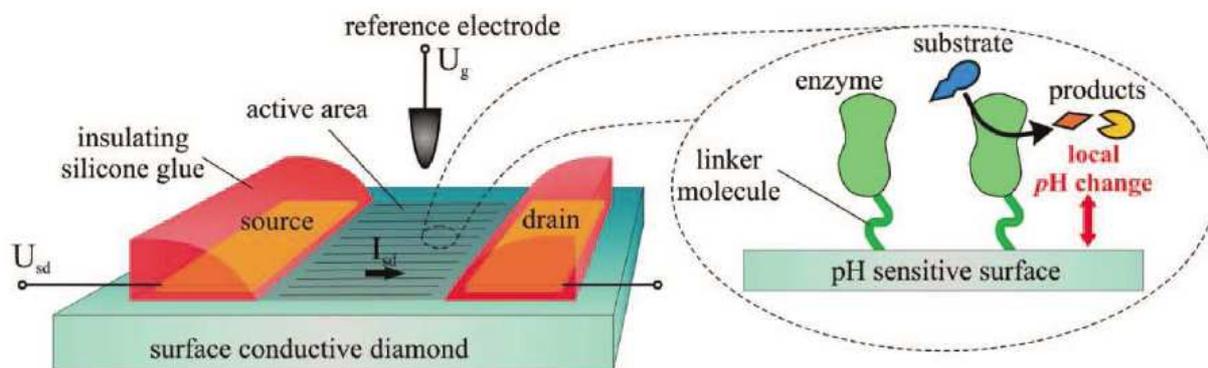


Figure 1.11 : Illustration du principe de fonctionnement d'un capteur enzymatique de type SGFET avec canal en diamant terminé hydrogène [Baur2008]

Les SGFET en diamant bénéficient des mêmes avantages que les techniques de transduction ampérométriques. Leur limite vient du fait que leur sensibilité est fortement dépendante des espèces à détecter. Certaines espèces non chargées n'induisant aucune variation locale de pH lors de leur immobilisation sont peu enclines à être détectées par ce moyen de transduction.

#### 1.4.d Transduction par ondes acoustiques

Les transducteurs de types acoustiques exploitent les propriétés de propagation d'ondes acoustiques dans le volume ou à la surface d'un matériau piézoélectrique. Leurs propriétés de propagation peuvent être perturbées par les interactions de molécules avec la surface. Nous distinguerons par la suite deux catégories de transducteurs acoustiques : les transducteurs par onde acoustique de volume et les transducteurs par onde acoustique de surface. Les transducteurs acoustiques ont tous la particularité d'être des transducteurs gravimétriques. L'avantage par rapport aux transducteurs électrochimiques ou à base de FET est que ce type de transduction peut s'appliquer à tout type de molécules qu'elles soient électro-actives ou non, chargées ou non. Il existe différentes catégories de transducteurs acoustiques dont les propriétés sont résumées dans le tableau 1.2. Dans ce tableau, les catégories de transducteurs acoustiques sont classées de la moins sensible à la plus sensible.

Tableau 1.2 : Comparaison des différents types de transducteurs acoustiques

Type de transducteur	QCM	Rayleigh-SAW	SH-SAW	Onde de plaque (FPW)	Onde de Love	FBAR
Mode de propagation de l'onde	Volume	Rayleigh	Cisaillement	Onde de Lamb	Cisaillement	Volume
Fréquence de résonance	5-75 MHz	20-500 MHz	--	0,001-10 MHz	--	GHz
Rapport surface active/masse effective (cm <sup>2</sup> /g)	10-100	100-1000	10-500	100-1000	20-2000	1000-10000
sensibilité (Hz.ng.cm <sup>-2</sup> )	0,05-7,50	2-500	--	0,0001-10	--	1000-10000
Performance en milieu liquide	Moyenne	Mauvaise	Bonne	Moyenne	Bonne	Moyenne
Robustesse	Grande	Grande	Grande	Faible	Grande	Faible

#### 1.4.d.i. Les transducteurs à onde acoustique de volume

Les transducteurs à onde acoustique de volume sont typiquement des matériaux piézoélectriques pris en sandwich entre deux électrodes servant à générer l'onde de contraintes par l'application d'un champ électrique. Il existe plusieurs configurations de transducteurs à onde acoustique de volume, les plus connus étant les micro-balances à quartz (QCM) dont le matériau piézoélectrique est un cristal de quartz taillé d'épaisseur de quelques centaines de  $\mu\text{m}$ . La sensibilité massique des QCM à onde transverse est décrite par l'équation de de Sauerbrey (1.1) où  $\Delta f$  est la variation de fréquence induite par une variation de masse  $\Delta m$  à la surface d'une électrode,  $f$  est la fréquence de résonance de l'oscillateur à quartz,  $\rho$  est la masse volumique du quartz ( $2650 \text{ kg.m}^{-3}$ ),  $A$  est la surface de recouvrement des deux électrodes,  $e$  est l'épaisseur du cristal de quartz,  $c_{66}$  est le module de cisaillement du quartz [Rodriguez2005].

$$\Delta f = -\frac{f}{A \rho e} \Delta m = -\frac{2 f^2}{\sqrt{\rho c_{66}}} \Delta m \quad (1.1)$$

Comme le montre cette équation, la sensibilité des microbalances à quartz,  $(\Delta f/\Delta m)$  exprimée en  $\text{Hz.g}^{-1}$ , est d'autant plus grande que sa fréquence de résonance est grande, que la surface de recouvrement des électrodes est petite et que l'épaisseur du cristal de quartz est faible. Typiquement, les microbalances à quartz du commerce ont des fréquences de résonance comprises entre quelques MHz et quelques dizaines de MHz et des surfaces actives  $A$  de l'ordre de la centaine de  $\text{mm}^2$ . Cela implique que la sensibilité massique des microbalances à quartz se situe entre quelques  $\text{Hz.ng}^{-1}$  et quelques dixièmes de  $\text{Hz.ng}^{-1}$  dans le vide. D'autre part, la propagation des ondes diffère suivant les propriétés mécaniques et visco-élastiques de la couche immobilisée. Ces effets peuvent être analysés en mesurant le temps de décroissance des oscillations libres des QCMs [Höök1998]. On parle alors de D-QCM. De part leur simplicité et la possibilité de les utiliser en milieu liquide pour faire de la détection en temps réel, les QCM ont été très utilisées pour faire de la bio-détection, comme la détection de séquences d'ADN par exemple [Ehahoun2002]. Cependant, la limitation des QCM réside dans leur sensibilité massique faible par rapport aux autres types de transducteurs acoustiques et qui est lié au grand volume du cristal de quartz. D'autre part, la réduction de l'échelle de leur dimension permettant d'atteindre des sensibilités plus élevées est limitée.

Pour palier aux limites de sensibilité des QCM liées à leur échelle géométrique, les transducteurs de type FBAR (Film Bulk Acoustic Wave) ont été développés. Fonctionnant de manière analogue aux QCM, ils consistent en une membrane composée d'un matériau piézoélectrique pris en sandwich entre deux électrodes métalliques. L'un des avantages des FBAR est qu'à l'inverse des QCM leur fabrication est compatible avec les procédés de la microélectronique. Cela permet la réalisation à grande échelle de membranes de dimensions micrométriques ou submicrométriques pour atteindre des fréquences de résonance de l'ordre du GHz. A ces fréquences, les FBAR qui obéissent aux mêmes équations que les QCM peuvent être de 100 à 1000 fois plus sensibles. L'inconvénient

majeur des FBAR par rapport aux QCM est lié à leur faible épaisseur qui les rendent beaucoup moins robustes. Du fait de sa très grande résistance à la fracture, le diamant a récemment été utilisé en tant que couche de support d'un FBAR fonctionnant à 3.5GHz [Shikata2009].

#### 1.4.d.ii. Les transducteurs à onde acoustique de surface

Les transducteurs à onde acoustique de surface (SAW : Surface Acoustic Wave) exploitent les propriétés de propagation d'une onde acoustique non stationnaire à la surface d'un matériau piézoélectrique. L'onde acoustique est générée par deux électrodes déposées en configuration de peignes interdigités à la surface du matériau piézoélectrique de manière à créer une contrainte mécanique en surface par l'exploitation du phénomène de la piézoélectricité. L'onde se propage parallèlement au champ électrique imposé entre les électrodes et est collectée, par l'effet piezoélectrique inverse, par deux autres électrodes à peignes interdigités situées en aval de l'axe de propagation de l'onde acoustique. La surface située entre les deux électrodes excitatrices et les deux électrodes de mesure est utilisée comme surface sensible. Le piégeage des espèces cibles sur cette surface modifie les propriétés de propagation de l'onde acoustique qui sont sensibles à des changements de masse en surface ou de propriétés mécaniques de couches à la surface. Le principe de fonctionnement d'un SAW à onde de Rayleigh est illustré sur la figure 1.12.

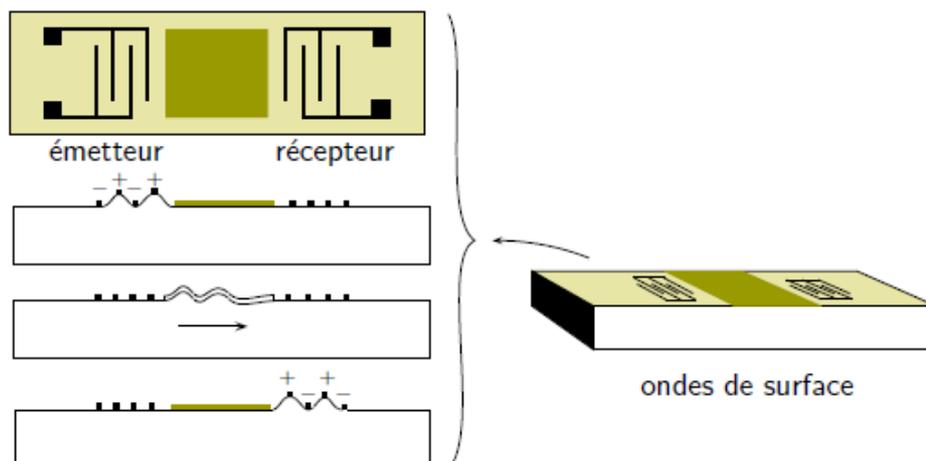


Figure 1.12: Illustration du principe d'un Rayleigh-SAW

Du fait de la très grande vitesse de propagation d'une onde acoustique dans le diamant, ce dernier peut être utilisé comme couche de propagation de l'onde pour améliorer la sensibilité des SAW [Nakahata2003]. Cependant, dans le cas du diamant polycristallin, les joints de grains contribuent à amortir la propagation de l'onde [Fujii2005]. Néanmoins, il a été montré plus récemment, que le recouvrement de transducteurs Rayleigh-SAW par des nano-particules de diamant permettait d'améliorer de manière très significative la sensibilité de ces dispositifs pour des applications de détection de traces de gaz [Chevalier2010].

Les transducteurs de type SAW peuvent être classés en différentes catégories suivant la nature de l'onde se propageant à la surface du matériau piézoélectrique : onde de Rayleigh, onde de cisaillement, onde de plaque ou onde de Love. Les Rayleigh-SAW sont très sensibles en milieu faiblement amorti mais inadaptés en milieu liquide du fait du fort amortissement de l'onde de Rayleigh qui est contenue dans le plan orthogonal à la surface du SAW. A l'inverse, les Shear-Horizontal-SAW (SH-SAW) et les transducteurs à onde de Love qui sont des cas particuliers de SH-SAW sont moins sensibles en milieu faiblement amorti mais conservent une sensibilité suffisante en milieu liquide pour être utilisés en tant que transducteur du fait que l'onde acoustique est contenue dans le plan de la surface du SAW. Les transducteurs à onde de plaque sont des membranes composées d'une couche diélectrique qui sert de support et d'une couche piezoélectrique sur laquelle sont déposées des électrodes interdigitées disposées de la même manière que dans un SAW. Ces transducteurs fonctionnent dans une configuration d'onde de Lamb qui sont de même nature que les ondes de Rayleigh à la différence que leur vitesse de propagation en milieu liquide est plus faible que dans la membrane. Cela permet de limiter les pertes d'énergie de propagation de l'onde dans le liquide et donc de conserver une bonne sensibilité en milieu aqueux.

#### 1.4.e conclusion sur les types de transducteurs

Dans cette partie, nous avons vu qu'un grand nombre de technologies, basées sur des techniques optiques, électrochimiques et mécaniques existaient pour faire de la transduction bio-chimique. Les méthodes optiques sont généralement très sensibles mais leur intégrabilité est très limitée. Les méthodes électrochimiques ont aussi montré de grandes sensibilités pour la bio-détection. D'autre part, le diamant se révèle être un excellent matériau pour ce type de transduction. Cependant, les techniques électrochimiques ont besoin de couples redox intermédiaires. Cela rend souvent ces méthodes de détection indirectes. Par contre, leur intégrabilité et leur miniaturisation sont garanties par la compatibilité de leurs procédés de fabrication avec les techniques de la micro-électronique. Les transducteurs acoustiques présentent une très bonne aptitude pour la détection en milieu faiblement amorti. Une partie d'entre eux se révèle également adaptée pour la détection bio-chimique en milieu aqueux. Ces technologies permettent de faire de la détection directe, en temps réel et indépendamment de la nature de l'analyte qui interagit avec la surface sensible puisque la détection est gravimétrique. Enfin les SAW, les FBAR et les transducteurs à onde de plaque peuvent être produits en masse facilement puisque leurs procédés de fabrications utilisent les moyens de la microélectronique. Par conséquent, ces systèmes sont directement en concurrence avec les transducteurs de types MEMS. La frontière entre les transducteurs acoustiques et les MEMS est d'ailleurs mince puisque, par exemple, les FBAR, les transducteurs à onde de love et onde de plaque peuvent entrer dans la catégorie des MEMS. Décrivons plus en détail la transduction à base de MEMS.

## **1.5 Les transducteurs de type Micro-Electro-Mechanical Systems (MEMS)**

Cette partie a pour objectif de décrire succinctement, dans un premier temps, l'évolution des domaines d'applications des MEMS depuis leur apparition avec le développement des micro-technologies afin d'illustrer les vastes champs de solutions technologiques que ces micro-systèmes offrent ou pourront potentiellement offrir dans les années à venir. Ensuite, nous nous focaliserons sur l'utilisation des MEMS, en particulier des micro-leviers, pour les applications de transduction bio-chimiques qui sont relativement nouvelles dans ce domaine. Avant de clôturer cette partie, nous ferons une description des quelques MEMS en diamant qui ont été développés depuis le début des années 90s ainsi que de leurs domaines d'applications ciblés.

### 1.5.a Historique des MEMS: Evolution des domaines d'applications

Dès les années 50s, les techniques de micro-structuration du silicium ont rendu possible le micro-usinage de micro-éléments mécaniques. Cette compatibilité avec les procédés de fabrication des circuits intégrés a pu être exploitée dès le milieu des années 60s avec le développement du RGT (*Resonant Gate Transistor*) de Nathanson et al [Nathanson1967]. L'idée de ces travaux était de remplacer l'oscillateur électrique classique d'un circuit électronique accordé en fréquence (filtre, oscillateur), par un oscillateur mécanique de type poutre qui bénéficie de meilleures propriétés résonantes. Par la suite, le domaine d'applications des MEMS s'est rapidement étendu dans les années 70s aux applications de transduction avec le développement de capteurs inertiels [Wu2002] et de capteurs de pression à base de membranes. Pour ces applications, la taille réduite de ces transducteurs les rendait extrêmement sensibles, précis, facilement intégrables dans des systèmes plus complexes. D'autre part, les dispositifs MEMS peuvent être fabriqués en masse. Avec l'amélioration des techniques de procédé de gravure plasma, comme le procédé de gravure Bosch DRIE (Deep Reactive Ion Etching) du silicium, le domaine d'applications des MEMS s'est étendu et couvre aujourd'hui un très large spectre (RF, optique, capteurs inertiels, têtes d'impressions, mémoires, bio-chimie, micro-actionnement, énergie). A titre d'exemples, nous pouvons trouver actuellement des capteurs inertiels dans les dernières générations de téléphones portables, dans les GPS, ou dans les centrales d'airbag des voitures. Par ailleurs, les têtes d'impression d'imprimante actuelles sont des dispositifs MEMS. Actuellement, les MEMS suscitent un intérêt grandissant pour les bio-applications comme la détection bio-chimique car ces composants présentent toutes les caractéristiques (miniaturisation, grande sensibilité, intégrabilité) pour être compétitifs dans ces domaines.

### 1.5.b Les MEMS pour la détection chimique et bio-chimique

#### *1.5.b.i L'apparition de transducteurs bio-chimiques de type MEMS*

Historiquement, la possibilité d'utiliser des MEMS pour des applications de détection chimiques et bio-chimiques a été démontrée dans le milieu des années 90s par l'utilisation de poutres AFM en nitrure de silicium pour la détection de vapeur de mercure [Thundat1994, Chen1995]. Cette idée de

détourner des micro-poutres AFM pour des applications de détection chimique est venue du constat que ces dernières étaient sensibles à la température et à l'humidité, aussi bien en mode statique qu'en mode oscillant (mode *tapping* de l'AFM). Par la suite, l'utilisation de micro-poutres en silicium dérivants des technologies AFM a suscité un intérêt grandissant pour la détection chimique et bio-chimique. En effet, ces dispositifs peuvent être très sensibles puisque qu'à des échelles nanométriques, il a été mis en avant que les micro-leviers résonants avaient une résolution suffisante pour détecter des masses de l'ordre de l'attogramme dans le vide [Ilic2004, Yang2006]. D'autre part ces transducteurs, permettent de faire de la détection en temps réel. Leurs petites dimensions les rendent facilement intégrables sur des systèmes plus complexes comme des *Lab-on-chip*, par exemple.

### 1.5.b.ii L'utilisation des micro-poutres pour la détection bio-chimique

L'efficacité des micro-poutres en tant que capteurs chimiques et bio-chimiques a pu être démontrée dans divers applications, aussi bien en tant que capteur de gaz dans le cas de détection de monoxyde de carbone [Kooser2004], d'hydrogène [Britton2000, Huang2005], de vapeurs de solvant [Lange2002, Then2006, Battiston2001, Lochon2006, Urbiztondo2009], par exemple, qu'en tant que bio-capteur, pour des applications de détection d'ADN [Yang2008, Mertens2008, Calleja2005, Fritz2000, Su2003], antigènes [Hwang2006, Lee2009], bactéries [Ilic2000, Campbell2007, Ramos2006], spores [Dhaya2006], virus [Gupta2004, Johnson2006]. En tant que transducteurs bio-chimiques, les poutres peuvent être utilisées suivant deux régimes de fonctionnement différents [Waggoner2007, Eom2011] : en régime statique ou en régime dynamique. Deux exemples de bio-détection, en régime statique dans le cas de détection de séquences d'ADN et en régime dynamique dans le cas de détection de bactéries *E. coli* sont présentés sur la figure 1.13.

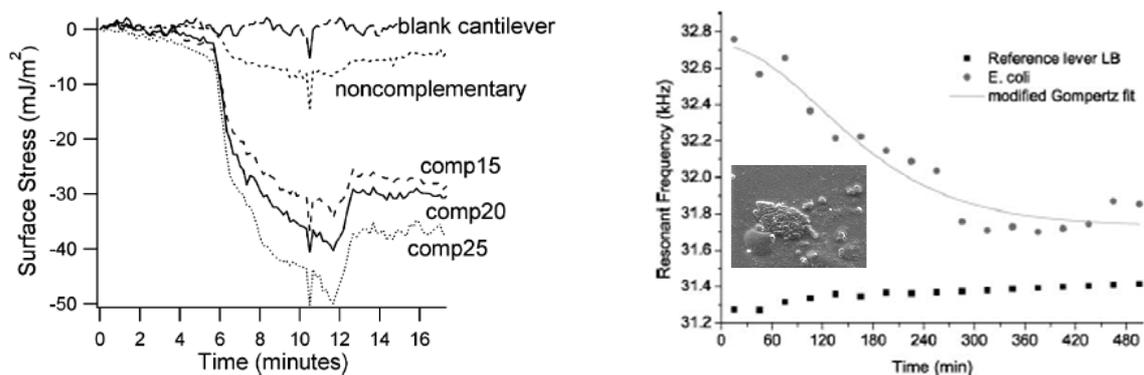


Figure 1.13: a) Détection de séquence d'ADN par des poutres en régime statique [Biswal2006], b) Détection de bactéries *E.coli* par des poutres en régime dynamique [Gfeller2005]

En régime statique, la déformation de la poutre induite par un différentiel de contraintes surfaciques entre ses deux faces est mesurée. Lorsque la poutre est utilisée en tant que capteur chimique, une de ses faces est passivée tandis que l'autre est fonctionnalisée de manière à être sensible aux espèces à détecter. Les espèces adsorbées sur la surface fonctionnalisée de la poutre induisent une variation des contraintes surfaciques entraînant par conséquent une variation du différentiel de contraintes surfaciques entre les deux faces. La déflexion de la poutre en fonction d'un différentiel de

contraintes surfaciques est un phénomène connu depuis longtemps et peut être modélisé par la formule de Stoney (1.2) développée en 1909 [Stoney1909] qui montre que la déflexion de la poutre est proportionnelle au différentiel des contraintes surfaciques entre ses deux faces.

$$\Delta z = \frac{3(1-\nu)L^2}{Ee^2} \Delta\sigma \quad (1.2)$$

Dans cette expression,  $E$ ,  $\nu$ ,  $\Delta z$  et  $\Delta\sigma$  sont le module d'Young, le coefficient de Poisson, la déflexion de la poutre et le différentiel de contraintes surfaciques entre les deux faces de la poutre de longueur  $L$  et d'épaisseur  $e$ . Il peut être noté ici que la sensibilité de la poutre en régime statique est indépendante de sa largeur, suivant ce modèle.

Bien que la formule de Stoney caractérise relativement bien le comportement de micro-poutres utilisées en régime statique par rapport à un différentiel de contraintes surfaciques entre les deux faces de la structure, des travaux pour le développement de modèles plus précis ont été récemment entrepris [Ramos2007]. Cependant le modèle de Stoney reste le modèle le plus utilisé dans la littérature car dans la plupart des cas, il modélise bien les données expérimentales [Yan2006, Berger1997].

Le modèle de Stoney montre qu'en régime statique, il est préférable d'utiliser des poutres longues et fines et dont les matériaux les constituants ont des modules d'Young faibles pour avoir une sensibilité élevée par rapport à un différentiel de contraintes surfaciques donné. Autrement dit, les poutres les plus sensibles en régime statique sont les poutres dont le coefficient d'élasticité est le plus faible. Dans la plupart des cas, les poutres utilisées dans la littérature sont en silicium, oxyde de silicium ou nitrure de silicium et ont des longueurs comprises entre quelques centaines de micromètres et quelques millimètres et des épaisseurs qui excèdent rarement 2 $\mu$ m. Dans de nombreux cas, une fine couche d'or est déposée sur la face sensible de la poutre pour permettre l'accroche de molécules sondes possédant des terminaisons thiol (ADN avec des terminaisons thiol en bout de chaîne par exemple), le thiol ayant une très grande affinité avec les surfaces d'or [Godin2010, Raiteri2001]. D'autres études ont montré l'utilisation de poutres en polymère (SU8, polyimide) dont le module d'Young se situe entre 1 et 10GPa, c'est-à-dire à des valeurs de plus de dix fois inférieures à celui du silicium (130-180GPa). Par exemple, Calleja et al ont comparé la sensibilité de poutres fabriquées en résine SU8 à celles de poutres en nitrure de silicium commerciales dans le cas de détection de séquence d'ADN en régime statique. Dans cette étude une amélioration de la sensibilité d'un facteur 6 a été démontrée [Calleja2005].

En régime dynamique, les poutres sont mises en vibration à un de leur mode de résonance. Dans de nombreux cas, le premier mode de flexion est exploité car il s'agit du mode de vibration le plus facile à observer en terme d'amplitude de mouvement. Cependant, des études comparatives ont montré que les modes d'ordres supérieurs étaient plus sensibles et mieux résolus que le premier mode de résonance [Lochon2005, Jin2006, Hwang2006]. La figure 1.14 montre effectivement, que dans le cas

de détection d'antigène de myoglobine, le deuxième mode de résonance est significativement plus sensible que le premier mode de résonance.

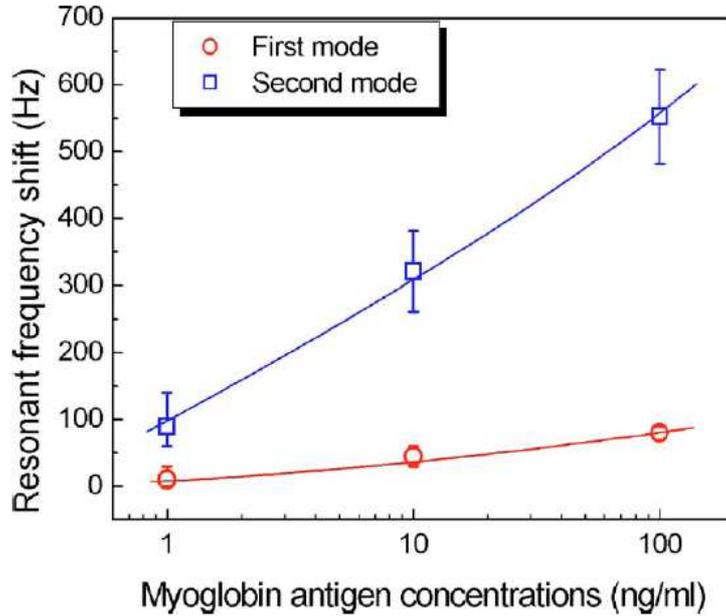


Figure 1.14: Comparaison de la variation de fréquence de deux modes de résonance d'une poutre induite par l'immobilisation d'antigènes [Hwang2006]

Comme le montre l'équation (1.3), trois paramètres peuvent être exploités dans le cas de détection à base de poutres résonantes : la masse effective  $m^*$  de la poutre oscillante, son élasticité  $k^*$  et les pertes mécaniques par l'intermédiaire du facteur de qualité  $Q$  [Lavrik2004].

$$f_o = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k^*}{m^*} \left(1 - \frac{1}{2Q^2}\right)} \quad (1.3)$$

La sensibilité de l'oscillateur mécanique par rapport à chacun de ces paramètres peut être évaluée en calculant la dérivée logarithmique partielle de la formule (1.3) par rapport à chaque paramètre influant. Ceci nous conduit à la formule (1.4) dans laquelle le premier, le deuxième et le troisième terme, représentent la sensibilité de la structure mécanique par rapport à son élasticité, à sa masse effective et à son facteur de qualité, respectivement.

$$\Delta f_o = \left(\frac{1}{2} \frac{f_o}{k^*}\right) \Delta k^* + \left(-\frac{1}{2} \frac{f_o}{m^*}\right) \Delta m^* + \left(\frac{f_o}{Q(2Q^2 - 1)}\right) \Delta Q \quad (1.4)$$

L'immobilisation d'analytes à la surface de la structure contribue à augmenter sa masse effective et donc à diminuer sa fréquence de résonance comme l'exprime le second terme de la formule (1.4), la variation de masse étant toujours positive ( $\Delta m > 0$ ). La sensibilité des micro-transducteurs mécaniques par rapport à la masse est souvent exploitée dans la littérature

[Maraldo2008, Vidic2003, Xia2008, Hosaka2006]. Cependant, les espèces immobilisées à la surface du transducteur mécanique peuvent aussi influencer sur son coefficient d'élasticité, suivant différentes actions dépendantes du type de couche sensible et du type de molécule à détecter. Ces changements d'élasticité peuvent être dus à une variation du module d'Young apparent de la couche sensible [Vidic2003] ou des variations de contraintes surfaciques [McFarland2005]. Le dernier terme de la formule (1.4) concerne la sensibilité de la poutre par rapport à une variation de facteur de qualité. Dans les applications de détection bio-chimique, les pertes mécaniques influent principalement si il y a un changement de viscosité et de densité important dans le milieu où opère la poutre ou si les propriétés de la structure en elle-même changent significativement dû à l'adsorption des espèces cibles sur sa surface.

### *1.5.b.iii Choix d'études*

Bien que différentes géométries de structures mécaniques, telles que des membranes [Guirardel2003], ou même des structures plus complexes tels que des structures à peignes interdigités [DeMartini2008], ont été étudiées par différents groupes pour des applications de transduction bio-chimiques, nous avons choisi de limiter notre étude aux transducteurs de type micro-poutres pour ce type d'applications. Nous avons fait ce choix pour plusieurs raisons : d'une part, parce que les structures de type micro-poutres ont montré une très grande efficacité pour des multitudes d'applications de détection bio-chimique évoquées quelques lignes plus haut et d'autre part parce que par la simplicité de leur géométrie, le comportement mécanique des micro-poutres restent relativement simples à modéliser par rapport à des structures plus complexes. Par ailleurs, nous travaillons, ici, sur un matériau nouveau pour ce type d'applications qui nécessitait, entre autre, de développer un procédé de micro-structuration qui lui était dédié. De plus, les mécanismes de fonctionnalisation du diamant sont différents de ceux qui sont utilisés sur silicium ou sur or. Il en est de même concernant la stabilité de son état de surface. Cela pourrait induire des comportements différents de structures utilisées en tant que transducteur. D'après ces considérations, il nous est apparu approprié de développer des structures « simples » de type micro-poutres en diamant. Cela nous permettra, dans un premier temps, de développer et caractériser des procédés de fabrications originaux de micro-structures en diamant à partir de motifs simples. Les modèles des poutres, décrits et validés dans la littérature, nous permettront ensuite de caractériser les propriétés mécaniques des films en diamant polycristallin synthétisés dont dépendent les propriétés de nos structures. Enfin, puisque les micro-poutres sont les transducteurs de types MEMS les plus utilisés et les mieux décrits dans la littérature en tant que transducteurs bio-chimiques, nous aurons accès à de nombreuses données qui nous permettront de comprendre nos observations expérimentales ou du moins de formuler des hypothèses à partir des observations du comportement de nos structures.

Nous avons vu dans la partie précédente que les micro-transducteurs de type poutres, pouvaient fonctionner en régime statique ou en régime dynamique, c'est-à-dire à leur fréquence de résonance. En régime statique, le transducteur est d'autant plus sensible que la poutre est souple et fine. Inversement, en régime dynamique, il semble préférable d'utiliser des poutres rigides à fréquence de résonance

élevée. Dans notre étude, nous utilisons du diamant qui est connu pour avoir le module d'Young le plus grand de tous les matériaux existants. La fréquence de résonance d'une poutre augmente lorsque la valeur du module d'Young augmente. Par conséquent, des micro-poutres en diamant semblent plus appropriées à être utilisées en régime dynamique qu'en régime statique. Nous avons donc choisi, par la suite, de focaliser notre étude sur le comportement de micro-poutres en diamant opérantes en régime dynamique.

### 1.5.c Description analytique du comportement des poutres fonctionnant en régime dynamique

Jusqu'à présent, nous avons décrit de façon générale le comportement des transducteurs MEMS utilisés pour la détection chimique et bio-chimique en considérant notamment les différents facteurs pouvant influencer leur sensibilité. Dans cette partie, nous allons décrire en détail le comportement des micro-poutres utilisées en régime dynamique. Ceci nous permettra de disposer des éléments théoriques nécessaires à la caractérisation de nos transducteurs.

#### 1.5.c.i Définition des limites du modèle considéré

Pour décrire le comportement dynamique d'une poutre nous nous placerons dans le cas de figure d'un modèle 1-dimension, dans lesquels seuls les paramètres influant suivant l'axe de la longueur de la poutre seront considérés. Pour être dans le domaine de validité de ce modèle, nous considérons, que la longueur  $L$  de la poutre est très grande par rapport à sa largeur  $b$  et son épaisseur  $e$  de manière à avoir  $L \gg b \gg e$ . D'autre part, nous négligerons tous les effets de non linéarités mécaniques. Pour s'assurer d'être dans le domaine de linéarité, seules des oscillations d'amplitude négligeables par rapport à l'épaisseur de la poutre seront considérées. Dans un premier cas, nous nous placerons dans la situation simple d'une poutre sans contraintes et non amortie. Sur la figure 1.15 est illustrée la géométrie d'une poutre rectangulaire à section fixe considérée.

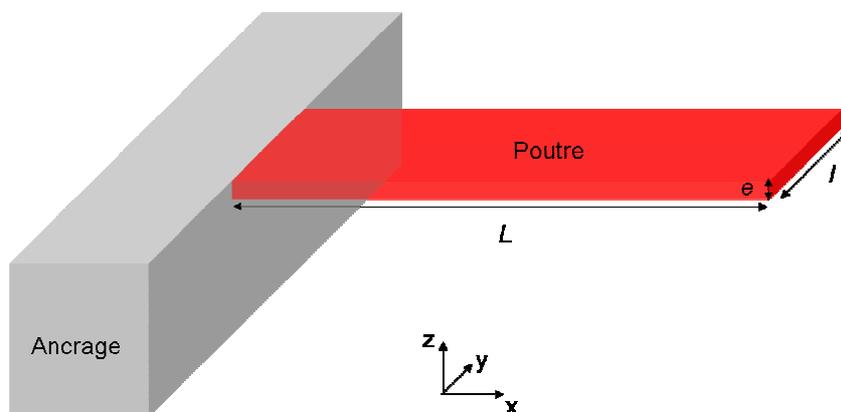


Figure 1.15 : Schéma d'une poutre à géométrie rectangulaire et section constante considérée dans le modèle

1.5.c.ii Cas idéal des poutres non amorties et sans contraintes

Nous avons choisi dans un premier temps de considérer le cas idéal d'une poutre non amortie et sans contraintes afin de déterminer leurs modes de résonances propres. Comme nous utilisons un modèle 1-dimension, la résolution de l'équation différentielle régissant le comportement des poutres ne nous donnera accès qu'aux modes de flexion. Cependant, ceci nous suffira pleinement car, par la suite, nous ne travaillerons que sur ces modes. Suivant les hypothèses considérées, le comportement d'une poutre dans un milieu non amorti peut être décrit par l'équation d'Euler-Bernoulli (1.5) dans laquelle l'élasticité et la masse équivalente de la structure sont décrites par le premier et le deuxième terme de cette équation, respectivement [Dufour2007]. Dans l'équation (1.5),  $E$ ,  $I^*$ ,  $\rho$  et  $A$  sont le module d'Young, le moment d'inertie, la masse volumique et la section transversale de la poutre.  $D$  est la déflexion de la structure suivant l'axe de la longueur et en fonction du temps.

$$EI^* \frac{\partial^4 D(x,t)}{\partial x^4} + \rho A \frac{\partial^2 D(x,t)}{\partial t^2} = 0 \quad (1.5)$$

La résolution de l'équation d'Euler-Bernoulli est effectuée en exprimant l'équation différentielle (1.5) dans le domaine fréquentiel. Ainsi, à partir de l'équation (1.5), nous pouvons exprimer l'équation d'Euler-Bernoulli sous la forme d'une équation aux valeurs propres (1.6) :

$$\frac{\partial^4 S(x,w)}{\partial x^4} - \left( \frac{\lambda(w)}{L} \right)^4 S(x,w) = 0 \quad (1.6)$$

$S(x,w)$  est la transformée de Fourier de la déformée de la poutre  $D(x,t)$ . Le terme  $\lambda$  est exprimé en fonction de  $E$ ,  $I^*$ ,  $\rho$ ,  $A$  et  $w$  suivant l'expression (1.7). Les valeurs de  $\lambda$  qui valident l'équation (1.6) sont les valeurs propres associées aux modes de flexion de la poutre.

$$\lambda^4 = \left( \frac{\rho A}{EI^*} w^2 \right) L^4 \quad (1.7)$$

La résolution de l'équation aux valeurs propres, permet d'aboutir à l'expression des fréquences de résonance  $f_i$  (équation (1.8)) des poutres pour chaque mode de flexion  $i$  ainsi qu'à l'expression du profil de déformation de la poutre associée à ces modes (équation (1.9)).

$$f_i = \frac{\lambda_i e}{2\pi \sqrt{12} L^2} \sqrt{\frac{E^*}{\rho}} \quad (1.8)$$

$$S(x, w) = \left( \cos\left(\lambda_i \frac{x}{L}\right) - \cosh\left(\lambda_i \frac{x}{L}\right) \right) + \left( \frac{\sin(\lambda_i) - \sinh(\lambda_i)}{\cos(\lambda_i) + \cosh(\lambda_i)} \right) \left( \sin\left(\lambda_i \frac{x}{L}\right) - \sinh\left(\lambda_i \frac{x}{L}\right) \right) \quad (1.9)$$

Les termes  $\lambda_i$  sont les valeurs propres des modes de flexion qui doivent vérifier l'équation caractéristique (1.10) :

$$\cos(\lambda) = -\frac{1}{\cosh(\lambda)} \quad (1.10)$$

Comme le montre le tableau 1.3, les valeurs propres des modes de flexion d'une poutre dans le vide peuvent être approchées de manière très simple par l'équation (1.11) à partir du troisième mode de flexion.

$$\lambda_i = \left( \frac{(2i-1)\pi}{2} \right)_{i \geq 3} \quad (1.11)$$

Tableau 1.3 : Valeurs des valeurs propres associées aux modes de flexion d'une poutre rectangulaire dans le vide, calculées à partir de la résolution de l'équation (1.10) (ligne 2) et à partir de l'équation approchée (1.11)

Mode $i$	1	2	3	4	5
$\lambda_i$	1,875	4,694	7,854	10,995	14,137
$\frac{(2i-1)\pi}{2}$	1,570	4,712	7,854	10,995	14,137

Nous pouvons voir dans le tableau 1.3, qu'effectivement, l'équation (1.11) permet d'obtenir une très bonne approximation des valeurs propres associés aux modes de flexion d'une poutre à partir du troisième mode de flexion.

Nous avons décrit ici le comportement d'une poutre résonante sans amortissement. Nous pouvons vérifier sur l'équation (1.8) que les fréquences propres des poutres sont d'autant plus élevées que le module d'Young est élevé et que la masse volumique du matériau les constituant est faible. En considérant que les modules d'Young du diamant et du silicium sont compris entre 800 GPa et 1150 GPa et entre 130 GPa et 160 GPa, respectivement et que leurs masses volumiques respectives sont égales à 3520 kg.m<sup>-3</sup> et 2300 kg.m<sup>-3</sup>, nous pouvons espérer réaliser des poutres en diamant vibrant à des fréquences 1,8 à 2,4 fois plus élevées que dans le cas de poutres en silicium de géométrie équivalente.

Cependant, dans la réalité, les poutres en vibration subissent des pertes mécaniques. Nous pouvons distinguer différentes catégories de pertes mécaniques : des pertes de nature intrinsèque, c'est-à-dire liées aux propriétés des matériaux composant la poutre, des pertes liées aux configurations d'encastrement de la poutre, des pertes de nature thermomécanique, des pertes liées aux ondes acoustiques et des pertes extrinsèques par frottement visqueux qui interviennent dans tout fluide (air à pression atmosphérique et milieux liquides).

### 1.5.c.iii Cas réel des poutres amorties

Le comportement d'une poutre amortie peut être décrit par l'équation d'Euler-Bernoulli à laquelle s'ajoutent deux termes, représentant l'ensemble des pertes mécaniques autres que de nature visqueuse et l'influence d'un fluide sur la poutre, respectivement. Le comportement des poutres amorties est régi par l'équation (1.12) [Lochon2007].

$$EI^* \frac{\partial^4 D(x,t)}{\partial x^4} + \rho A \frac{\partial^2 D(x,t)}{\partial t^2} + \xi \frac{\partial D(x,t)}{\partial t} = F_{hydro}(x,t) \quad (1.12)$$

Le terme  $\xi$  représente l'ensemble des pertes mécaniques autres que de nature visqueuse. Le terme  $F_{hydro}$  est la force hydrodynamique exercée par le fluide sur la poutre. Cette force est décrite par l'équation (1.13) qui comprend deux termes. Le premier caractérise l'amortissement visqueux qu'exerce le fluide sur la poutre tandis que le deuxième décrit la masse exercée par le fluide sur la poutre. Dans l'équation (1.13),  $g_1$  et  $g_2$  représentent le coefficient d'amortissement du fluide sur la poutre et la masse de fluide par unité de longueur apparent sur la poutre.

$$F_{hydro}(x,t) = -g_1(x,t) \frac{\partial D(x,t)}{\partial t} - g_2(x,t) \frac{\partial^2 D(x,t)}{\partial t^2} \quad (1.13)$$

En considérant l'expression de la force hydrodynamique, l'équation d'Euler-Bernoulli (1.12) peut être réécrite sous la forme suivante (1.14):

$$EI^* \frac{\partial^4 D(x,t)}{\partial x^4} + (\rho A + g_2(x,t)) \frac{\partial^2 D(x,t)}{\partial t^2} + (\xi + g_1(x,t)) \frac{\partial D(x,t)}{\partial t} = 0 \quad (1.14)$$

L'équation d'Euler-Bernoulli réécrite sous cette forme permet de bien comprendre que le fluide contribue à augmenter la masse apparente de la poutre au travers du terme  $g_2$  qui s'ajoute directement à la masse de la poutre par unité de longueur  $\rho A$ . Comme dans le cas simple d'une poutre non amortie, l'équation d'Euler-Bernoulli se résout dans le domaine fréquentiel où l'équation à résoudre (1.15) est de la même forme que l'équation (1.6).

$$\frac{\partial^4 S(x, w)}{\partial x^4} - \left( \frac{\lambda(w)}{L} \right)^4 S(x, w) = 0 \quad (1.15)$$

Cependant, ici la variable  $\lambda$  est un nombre complexe décrit par l'équation (1.16), et dont la partie imaginaire est fonction de la fréquence de résonance. Cela rend l'équation aux valeurs propres (1.15) plus difficile à résoudre.

$$\lambda^4 = \left( \frac{(\rho A + g_2) - j \left( \frac{\xi + g_1}{w} \right)}{EI^*} w^2 \right) L^4 \quad (1.16)$$

En effet, dans le cas de pertes mécaniques, la détermination des valeurs propres ne se limite plus à résoudre l'équation caractéristique (1.10) mais à déterminer les valeurs de  $\lambda$  qui minimisent l'équation (1.17), où  $Am(\lambda)$  est une fonction des valeurs propres  $\lambda$ .

$$\cos(\lambda) + \frac{1}{\cosh(\lambda)} = Am(\lambda) \quad (1.17)$$

Cependant, dans le cas où la partie imaginaire de  $\lambda$  peut être négligée par rapport à sa partie réelle, c'est-à-dire dans la situation où les pertes mécaniques sont faibles, alors les modes de vibration propres peuvent être simplement approximatés en résolvant l'équation caractéristique (1.18) avec le module de  $\lambda$  décrit par l'équation (1.19).

$$\cos(|\lambda|) = -\frac{1}{\cosh(|\lambda|)} \quad (1.18)$$

$$|\lambda|^4 = \left( (\rho A + g_2)^2 + \left( \frac{\xi + g_1}{w} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \frac{w^2}{EI^*} L^4 \approx (\rho A + g_2) \frac{w^2}{EI^*} L^4 \quad (1.19)$$

Dans ce cas l'expression de la fréquence propre des poutres peut être approximée par l'équation (1.20) de manière analogue à l'équation (1.8) précédente :

$$f_i \approx \frac{|\lambda_i| e}{2\pi \sqrt{12} L^2} \sqrt{\frac{E^*}{\rho \left( 1 + \frac{g_2}{\rho A} \right)}} \quad (1.20)$$

En considérant l'hypothèse de faibles pertes mécaniques, l'expression (1.20) montre que la fréquence propre est modulée par la masse qu'exerce le fluide environnant sur la structure (coefficient

$g_2$ ). Cette expression a été déterminée en négligeant l'effet des pertes mécaniques sur la valeur de la fréquence de résonance et en supposant qu'elles n'agissent que sur la largeur du pic de résonance. Nous avons vu que les pertes mécaniques pouvaient être de nature intrinsèque au matériau, gouvernées par la configuration d'ancrage de la structure sur le substrat ou par l'amortissement fluide. Pour représenter les pertes mécaniques, on parlera souvent de facteur de qualité dont le lien avec les pertes mécaniques est défini par l'équation (1.21) :

$$Q_{tot} = \frac{2\pi f_i (\rho A + g_2)}{\xi + g_1} \quad (1.21)$$

Par analogie avec un système mécanique du deuxième ordre, la fréquence de résonance de la poutre avec prise en compte des pertes mécaniques peut être définie par l'équation (1.22)

$$f_i \approx \frac{|\lambda_i| e}{2\pi \sqrt{12} L^2} \sqrt{\frac{E^*}{\rho \left(1 + \frac{g_2}{\rho A}\right)}} \sqrt{1 - \frac{1}{2Q_{tot}^2}} \quad (1.22)$$

Dans un environnement fluide (air ou liquide), il a été montré dans la littérature que les pertes mécaniques sont principalement gouvernées par l'amortissement du fluide et dans certaines configurations de géométrie, par des pertes mécaniques dans l'ancrage [Lochon2006, Naeli2009]. Nous considérerons par la suite que le facteur de qualité  $Q_{tot}$  est défini en majorité par ces deux composantes telles qu'exprimées par l'équation (1.23) :

$$\frac{1}{Q_{tot}} = \frac{1}{Q_{fluide}} + \frac{1}{Q_{ancrage}} + \frac{1}{Q_{autres}} \approx \frac{1}{Q_{fluide}} + \frac{1}{Q_{ancrage}} \quad (1.23)$$

Les pertes mécaniques dans l'ancrage pour des poutres rectangulaires sont déterminées par la géométrie de la structure et par la nature du matériau. Dans la littérature, ces pertes sont modélisées par l'équation (1.24) où  $\eta$  est un coefficient lié aux conditions d'encastrement des poutres. (Typiquement  $\eta \sim 2$  [Yasumura 2000, Hao2003])

$$Q_{ancrage} = \eta \frac{1}{|\lambda_i|} \left( \frac{\cos(|\lambda_i|) + \cosh(|\lambda_i|)}{\sin(|\lambda_i|) - \sinh(|\lambda_i|)} \right)^2 \left( \frac{L}{e} \right)^3 \quad (1.24)$$

Les pertes d'amortissement fluide ont été modélisées de différentes manières dans la littérature. Un des modèles analytiques le plus simple consiste à apparenter la poutre à un système masse-ressort dont la masse est une sphère équivalente de rayon  $R$  suspendue à un ressort dans un milieu fluide et dont le comportement est connu et décrit dans la littérature [Ikehara2007].

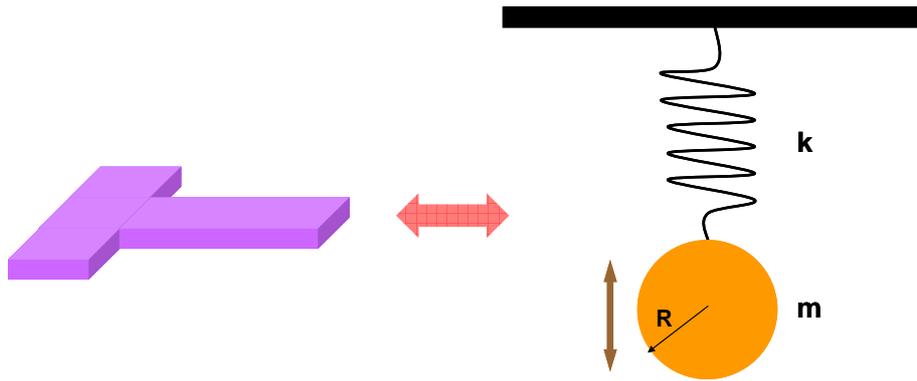


Figure 1.16: Modélisation des pertes fluides d'une poutre par un système masse-ressort équivalent dont la masse est une sphère de rayon  $R$  dépendant de la géométrie de la poutre et de l'écoulement du fluide le long de sa surface

L'inconvénient majeur de ce modèle réside dans l'ignorance du rayon équivalent de la sphère à considérer. Ce paramètre était généralement déterminé expérimentalement. Cependant, l'étude de différentes géométries de poutres résonantes a permis récemment d'aboutir à la proposition d'une formule analytique permettant le calcul de ce paramètre [Ikehara2007]. Ainsi, suivant ce modèle, le facteur de qualité d'une poutre peut être exprimé à partir des équations (1.25) et (1.26) :

$$Q_{\text{fluide}}^{\text{sphere}} = \frac{|\lambda_i|^2 \sqrt{\rho E}}{12\pi\sqrt{3}} \cdot \frac{l e^2}{\mu L R \left(1 + \frac{R}{\delta}\right)} \quad (1.25)$$

$$\delta = \sqrt{\frac{\mu}{\pi \rho_{\text{fluide}} f_o}} \quad (1.26)$$

Dans les équations (1.25) et (1.26),  $\mu$ ,  $\delta$ ,  $R$ ,  $\rho_{\text{fluide}}$  sont la viscosité dynamique du fluide, la longueur de perturbation hydrodynamique, le rayon équivalent de la sphère et la masse volumique du fluide.

A partir de l'étude d'Ikehara et al [Ikehara2007], le rayon équivalent de la sphère en vibration dans le fluide de densité  $\rho_{\text{fluide}}$  et de viscosité  $\mu$  peut être déterminé par l'équation (1.27). Cependant, il a été observé que ce modèle était d'autant moins précis que le rapport largeur sur longueur des poutres diminuait. Néanmoins, ce modèle simple permet d'avoir une estimation relativement bonne des pertes mécaniques de la poutre par amortissement fluide.

$$R = \sqrt{\frac{lL}{\pi}} \quad (1.27)$$

En 1997, un modèle proposé par Sader, permet de calculer les termes  $g_1$  et  $g_2$  de la force hydrodynamique appliquée une poutre rectangulaire [Sader1998]. Depuis, ce modèle, est utilisé comme référence dans de nombreuses publications [Dorignac2006, Vancura2008] et permet de bien décrire les pertes mécaniques induites par amortissement visqueux. Les termes  $g_1$  et  $g_2$  sont décrits par les expressions (1.28) et (1.29), respectivement.

$$g_1 = \pi \mu Re \Gamma_i(Re) \quad (1.28)$$

$$g_2 = \frac{\mu Re}{2 f_{visq}} \Gamma_r(Re) \quad (1.29)$$

Dans les expressions (1.28) et (1.29),  $Re$  est le nombre de Reynolds caractérisant l'écoulement du fluide,  $f_{visq}$  est la fréquence de résonance de la poutre dans le milieu fluide de viscosité  $\mu$  et  $\Gamma_r(Re)$  et  $\Gamma_i(Re)$  sont la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction hydrodynamique  $\Gamma(Re)$  qui est définie par l'équations (1.30) où  $K_0()$  et  $K_1()$  sont les fonctions de Bessel de deuxième espèce d'ordre 0 et 1, respectivement.

$$\Gamma(Re) = \Gamma_r(Re) + j \Gamma_i(Re) = \Omega(Re) \left[ 1 + \frac{4j K_1(-j\sqrt{jRe})}{\sqrt{jRe} K_0(-j\sqrt{jRe})} \right] \quad (1.30)$$

A partir des expressions des termes  $g_1$  et  $g_2$ , la composante du facteur de qualité de la poutre déterminée par l'amortissement fluide est définie par l'expression (1.31) où  $f_o$  est la fréquence propre de la poutre en milieu non amorti définie par l'équation (1.8):

$$Q_{visq} = 2\pi f_o \frac{\sqrt{1 + \frac{g_2}{\rho A}}}{\frac{g_1}{\rho A}} \quad (1.31)$$

La fréquence de résonance dans le milieu amorti est quant à elle déterminée par l'expression (1.32)

$$f_{visq} = f_o \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{L g_2}{\rho A}}} \sqrt{1 - \frac{1}{2 Q_{visq}^2}} \quad (1.32)$$

Nous voyons ici que la fréquence de résonance dépend du terme  $g_2$  et de  $Q_{visq}$  alors que  $g_2$  dépend de  $f_{visq}$ . Il en découle que ces termes ne peuvent être déterminés qu'en effectuant plusieurs itérations en considérant initialement que la fréquence de résonance  $f_{visq}$  est égale à la fréquence de

résonance propre de la poutre dans le vide  $f_0$ . Le code *Matlab* utilisé pour le calcul de  $f_{visq}$  et  $Q_{visq}$  est présenté en annexe.

Plusieurs modèles sont donc disponibles pour décrire le comportement des poutres aussi bien en milieu faiblement amorti que fortement amorti. Nous utiliserons ultérieurement les deux modèles décrits ici pour expliquer le comportement de nos poutres en diamant.

## **1.6 Etat de l'art sur les applications MEMS en diamant**

Nous avons vu au travers des propriétés mécaniques et chimiques du diamant, que ce matériau était prometteur pour les applications MEMS, qui opèrent, en particulier, en régime dynamique. D'autre part, le diamant peut être synthétisé sous forme de film par technique CVD (Chemical Vapor Deposition) sur différents types de substrats (silicium, verre, par exemple) et de manière compatible avec les procédés de la microélectronique. Suivant ces considérations, le diamant semble être un matériau de choix pour les applications MEMS. Cependant, du fait de son extrême dureté mécanique et de sa très grande inertie chimique, le diamant est plus difficile à micro-structurer que les matériaux utilisés de manière standard en microélectronique. C'est pourquoi, après avoir décrit les procédés de synthèse CVD du diamant, nous ferons un état de l'art des techniques décrites dans la littérature pour sa micro-structuration. Enfin, nous identifierons les types d'applications MEMS en diamant qui ont été développés ces dernières années.

### 1.6.a Les techniques de synthèse CVD du diamant polycristallin

#### *1.6.a.i. Description du principe de synthèse CVD*

La synthèse du diamant peut être effectuée de deux manières : par procédé HPHT (Haute Pression Haute Température) ou par procédé CVD. Les techniques HPHT consistent à synthétiser un substrat de diamant monocristallin à partir d'une source de carbone et de catalyseurs métalliques dans les conditions de température et de pression de formation du diamant [Bundy1955]. Cependant, cette technique de synthèse est lente et limite par conséquent la disponibilité et la taille des substrats HPHT. Leur surface est typiquement de l'ordre de quelques  $\text{mm}^3$ . Par ailleurs, ces substrats contiennent une concentration importante d'impuretés (particules métalliques, azote...). Cela est lié à l'introduction de catalyseurs métalliques et d'azote au cours de ce procédé de synthèse.

Les procédés CVD permettent quant à eux de former des films de diamant polycristallin très purs sur des substrats de silicium. De ce fait, les procédés de synthèse CVD du diamant sont plus appropriés à être utilisés pour des applications de microélectronique. Dans ces procédés, le diamant n'est pas formé dans ses conditions de stabilité thermodynamiques mais dans des conditions métastables, contrairement aux procédés HPHT. Ces procédés sont basés sur le dépôt de radicaux carbonés très réactifs, en phase vapeur sur une surface carbonée. Dans ces conditions de dépôt, l'enthalpie libre de formation du diamant est très proche de celle du graphite. Il en résulte que les deux

phases se forment quasiment à la même vitesse. Pour obtenir un film de diamant, il est nécessaire que la phase graphite soit éliminée au fur et à mesure, durant le procédé. Pour cela, de l'hydrogène est injecté en grande proportion dans le mélange gazeux. L'hydrogène atomique (hydrogène ionisé) grave de manière sélective la phase graphite ( $sp^2$ ) permettant ainsi de favoriser la croissance de la phase diamant ( $sp^3$ ). Le rapport de sélectivité entre la gravure la phase  $sp^2$  et la gravure de la phase  $sp^3$  par l'hydrogène atomique est de l'ordre de 10. Typiquement, les procédés de croissance CVD utilisent un mélange gazeux composé d'hydrogène (85 à 99.8%) et de méthane (15 à 0.2%). Au cours du procédé CVD, différentes approches d'ionisation du mélange gazeux sont typiquement utilisées : par ondes électromagnétiques, par décharges DC ou par filament chaud suivant la configuration utilisée. Les radicaux carbonés formés, très réactifs, peuvent soit réagir entre eux pour reformer des espèces carbonées plus stables, soit réagir sur la surface de l'échantillon pour participer à la croissance du film ou soit être à nouveau ionisés par un choc inélastique avec un électron ou un atome d'hydrogène. Les hydrogènes atomiques peuvent comme les radicaux carbonés, participer aux réactions de recombinaison, ou graver les espèces carbonées en surface et créer des liaisons pendantes sur le film de diamant pour permettre l'accroche des radicaux carbonés. La figure 1.17 décrit des réactions de recombinaison des radicaux carbonés et d'ionisation pouvant avoir lieu dans un plasma  $H_2/CH_4$ . Cela illustre la complexité du mécanisme réactionnel aboutissant à la croissance d'un film de diamant. Au regard de ces considérations, on comprend que la qualité d'un film de diamant, qui peut être quantifiée par le rapport de sa phase  $sp^3$  sur sa phase  $sp^2$ , dépend fortement des conditions de synthèse [Gicquel2001].

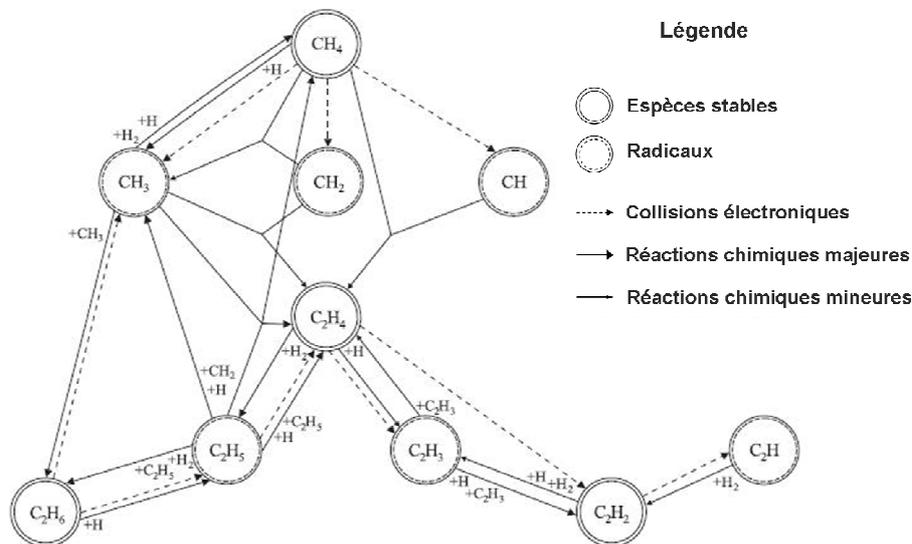


Figure 1.17: Mécanisme réactionnel des réactions d'ionisation et de recombinaisons pouvant avoir lieu dans un plasma  $H_2 : CH_4$  au cours d'un procédé MPCVD [Röpcke2001]

Il existe différentes catégories de procédés CVD pouvant être classées en fonction de leur source d'ionisation et des gammes de pression de travail comme illustré sur la figure 1.18.

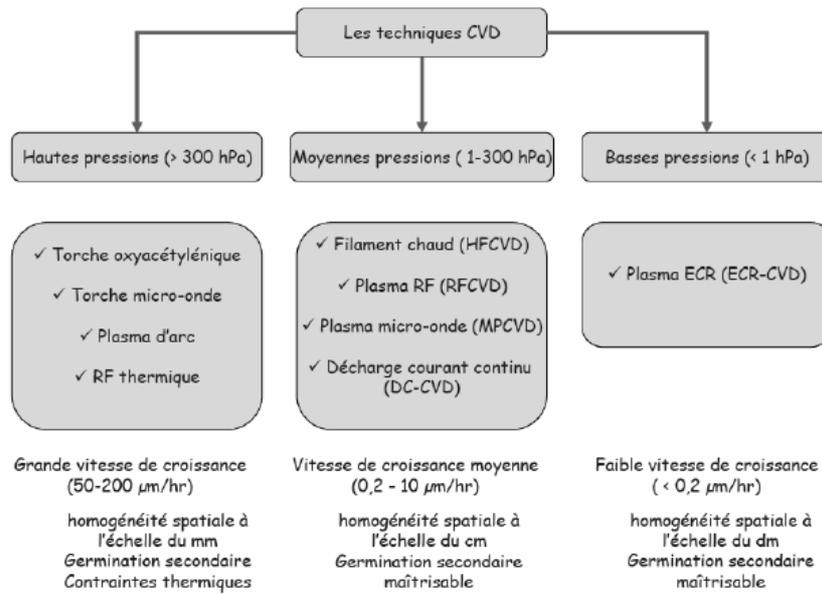


Figure 1.18: Illustration des différentes catégories de procédés de synthèse CVD du diamant [Barrat2009]

Parmi les différentes techniques CVD décrites sur la figure 1.18, le laboratoire LCD utilise exclusivement des procédés MPCVD (Macrowave Plasma Chemical Vapor Deposition) car cette méthode permet d'avoir un bon compromis entre la pureté des films de diamant, leur vitesse de croissance et leur homogénéité spatiale. Le schéma d'un réacteur MPCVD à géométrie cylindrique est présenté sur la figure 1.19.

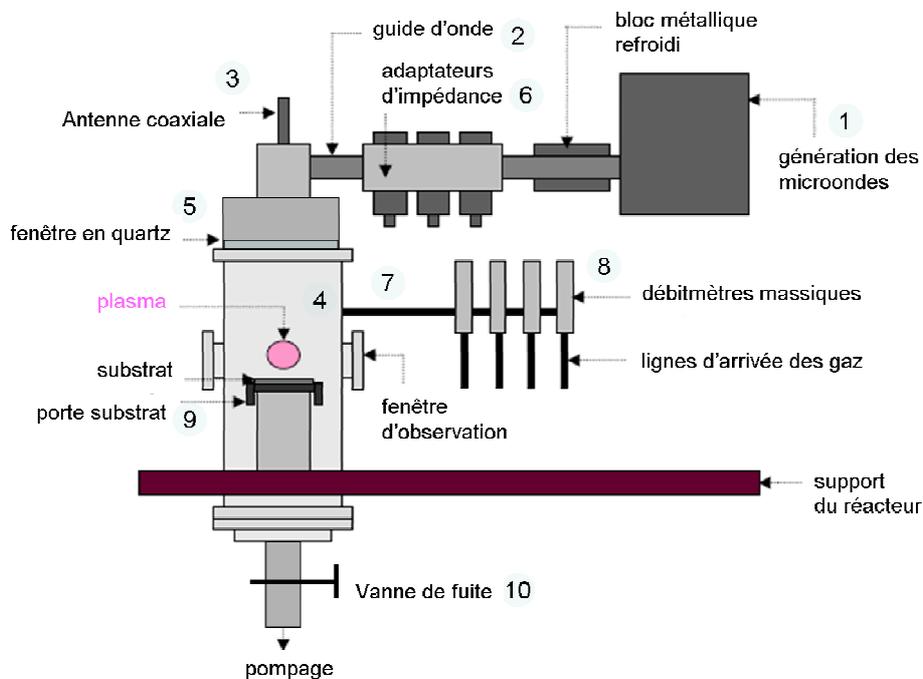


Figure 1.19: Schéma d'un réacteur de croissance de films de diamant MPCVD

Son principe de fonctionnement est le suivant : Les microondes générées (1) sont guidées par un guide d'onde (2) jusqu'à l'antenne coaxiale (3) située sur la partie supérieure du réacteur et orientée sur l'axe de la cavité résonante. L'antenne émet les microondes dans la cavité résonante (4). Une fenêtre en quartz (5) permet d'assurer la propagation des microondes dans la cavité résonante tout en assurant l'isolation de l'enceinte du réacteur du milieu extérieur. Un bon réglage des adaptateurs d'impédance (6) situés sur le guide d'onde permet l'obtention d'un régime d'onde stationnaire dans la cavité résonante. Ceci se traduit par une minimisation de la puissance réfléchie et la génération d'un plasma lorsqu'un mélange gazeux est injecté dans la cavité résonante (7). Le débit de chaque gaz est régulé par un débitmètre massique (8). En régime d'onde stationnaire, le plasma issu de l'ionisation des espèces gazeuses se forme au niveau des maxima d'amplitude du champ électrique. En général, la cavité résonante est dimensionnée de manière à ce que le maximum d'intensité du champ électrique soit au niveau de la surface de l'échantillon pour que le plasma puisse se former à cet endroit et s'accrocher sur le porte substrat (9). La pression de l'enceinte est régulée par l'intermédiaire d'une vanne de fuite (10) dont l'ouverture et la fermeture sur la ligne de pompage primaire est pilotée par un régulateur de pression. Dans la plupart des réacteurs, une pompe secondaire est couplée à la pompe primaire pour pouvoir effectuer un vide secondaire compris entre  $10^{-5}$  et  $10^{-7}$  mbar, avant de démarrer la synthèse du film de diamant. L'objectif est de garantir une bonne reproductibilité de la synthèse du diamant en éliminant le plus possible de résidus d'azote et d'oxygène provenant de l'atmosphère. Le tableau 1.4 résume les conditions de synthèse typiques d'un film de diamant polycristallin intrinsèque, par procédé MPCVD.

Tableau 1.4 : Conditions de synthèses typiques d'un film de diamant polycristallin par procédé MPCVD

Puissance (W)	Pression (mbar)	Flux (sccm)	Rapport CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	Température (°C)
600-6000	10-80	50-200	0,005-0,2	500-1000

Les procédés MPCVD permettent, à condition de bien contrôler la pureté des mélanges gazeux utilisés, d'atteindre une meilleure pureté des films de diamant qu'avec les procédés HPHT. D'autre part, ces procédés permettent d'incorporer des impuretés dans la maille cristalline du diamant, de manière très contrôlée, en injectant dans le mélange gazeux réactif de très faibles proportions de gaz contenant les éléments chimiques d'intérêt. En incorporant des éléments de la colonne III ou V du tableau de Mendeleïev, c'est-à-dire des accepteurs ou des donneurs d'électrons libres, il est possible de doper des films de diamant synthétisés par procédé CVD [Krishnan2002]. Par exemple, le dopage de type p de films de diamant, avec l'élément bore, est actuellement bien maîtrisé et décrit dans la littérature. La figure 1.20 présente l'évolution de la conductivité de substrats en diamant en fonction de la concentration d'atomes de bore incorporés dans le matériau et de la température.

Au laboratoire LCD, le dopage au bore de films de diamant polycristallin a été essentiellement étudié pour le développement d'électrodes et plus récemment de micro-électrodes en diamant performantes. Une des finalités de ces études est le développement d'implants rétiniens

[MEDINAS2008]. Par la suite, dans cette thèse, nous dopons des films de diamant dans le but d'intégrer des jauges piezorésistives et des électrodes sur nos structures MEMS en diamant pour des raisons que nous évoquerons dans le chapitre 2.

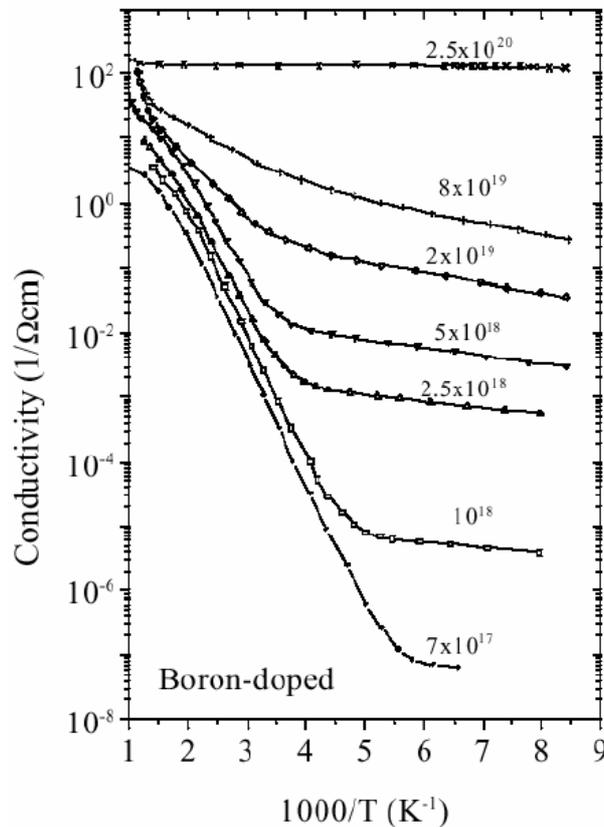


Figure 1.20 : Evolution de la conductivité de substrats de diamant en fonction de la température pour différentes concentrations de bore incorporés [Borst1996]

Nous avons vu que les procédés CVD consistaient à faire croître des cristaux de diamant par ionisation d'un mélange gazeux riche en hydrogène et comportant des espèces carbonées. Pour amorcer la croissance du diamant sur une surface qui ne comporte pas de diamant, il est, en général, nécessaire d'y effectuer un traitement préalable. La partie suivante traitera donc des différentes stratégies de traitement de surface de substrats permettant d'y effectuer une croissance de film de diamant. Nous nous focaliserons ici sur le cas de substrats de silicium qui seront par la suite utilisés.

#### 1.6.a.ii. Traitement de la surface des substrats avant synthèse

Plusieurs techniques de traitements de surface de substrats en silicium existent pour permettre la synthèse d'un film de diamant par technique CVD. Elles consistent, typiquement, à générer à leur surface des sites de nucléation ou à y déposer des nano-particules de diamant en quantité suffisante. Les sites de nucléations sont des zones sur lesquelles des grains de diamant vont pouvoir se former et croître durant le procédé de synthèse.

*Méthodes de nucléation :*

Les premières méthodes de nucléation consistaient à rayer mécaniquement la surface des substrats par polissage avec des nano-particules de diamant ou d'autres matériaux pour y créer des défauts qui sont autant de sites de nucléation potentiels [Prelas1998, Demuynck1997, Dennig1992]. Cependant, ces méthodes ne permettaient pas d'atteindre des densités de nucléation élevées ( $<10^{10}$  objets.cm<sup>-2</sup>) et présentaient de fortes inhomogénéités de densité. D'autre part, le rayage mécanique est inefficace pour la nucléation de motifs en 3D sur la surface d'un substrat. Ces techniques sont donc inadaptées pour faire de la nucléation sélective pour des applications MEMS. Basée sur la même approche, une autre méthode consiste à exposer les substrats sous ultrasons dans un bain de particules de diamant micrométriques [Bienk1993]. Cette méthode permet d'améliorer l'homogénéité de la répartition des sites de nucléation et d'augmenter leur quantité par unité de surface qui est typiquement comprise entre  $10^{10}$  et  $10^{11}$  objet.cm<sup>-2</sup> [Williams2011]. Actuellement, il s'agit de la méthode la plus utilisée. Cependant, cette approche présente l'inconvénient de laisser des amas de particules de diamant volumineuses à la surface du substrat qui peuvent générer, localement, des inhomogénéités à la surface du film après croissance.

Une autre méthode de nucléation, développée au cours des années 90s [Yugo1991, Chiang2001] consiste à placer directement un substrat conducteur sous un plasma H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> généré par microondes et à appliquer un champ de polarisation DC négatif (compris entre -150 et -400V) entre le plasma et le substrat. L'exposition au plasma H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> contribue à carburer la surface du silicium tandis que l'application du champ DC négatif entraîne le bombardement de la surface du substrat par les espèces chargées positivement présentes dans le plasma. Ce bombardement contribue à générer des sites de nucléation. Dans des conditions optimales, cette technique permet d'obtenir de grandes quantités de cristaux de diamants par unité de surface, typiquement de l'ordre de  $10^{11}$  objets.cm<sup>-2</sup> [Lions2009]. Ce mécanisme de nucléation, appelé BEN (Bias Enhanced Nucleation), n'est à ce jour toujours pas clairement explicité puisque plusieurs théories existent [Williams2011].

*Méthodes d'ensemencement de nano-particules de diamant :*

Une approche plus récente et notamment développée au laboratoire LCD consiste à répandre des nano-particules de diamant sur toute la surface du substrat. Pour cela, plusieurs techniques peuvent être utilisées : Une d'entre elles consiste à mouiller la surface d'un substrat par une suspension de nano-particules de diamant dans de l'eau ou de l'éthanol et à le sécher en utilisant une tournette. Cette technique permet d'obtenir une grande densité de nano-particules de diamant à la surface du substrat ( $>10^{11}$  objets.cm<sup>-2</sup>) [Williams2007]. Cependant, elle est très dépendante de l'état de surface du substrat du fait des interactions particules-substrat et de la manière dont est mouillé le substrat. Récemment, cette méthode a été améliorée en diluant une suspension de nano-particules de diamant d'eau dans une solution de Polyvinyl-Alcool (PVA) de manière à piéger les particules de diamant dans

la matrice du polymère. Le film polymère contenant les nano-particules de diamant est ensuite étalé sur le substrat en utilisant une tournette de la même manière que dans le cas d'une résine de photolithographie. Il est ensuite évaporé sous plasma hydrogène de manière à ce qu'il ne subsiste, à la surface du substrat, que les nano-particules de diamant [Scorsone2009]. Cette approche permet de déposer des nano-particules de diamant de manière homogène sur des substrats de diamètre d'au moins 4 pouces indépendamment de son état de surface. Elle est par conséquent compatible avec des procédés de salle blanche.

Une autre approche consiste à recouvrir le substrat par un polymère électrostatiquement chargé, puis à le tremper dans une suspension contenant des particules de diamant de charges opposées [Girard2009]. Ces deux méthodes alternatives permettent de s'affranchir des problèmes d'état de surface du substrat, ce qui permet d'améliorer la reproductibilité de l'ensemencement de nano-particules de diamant. La deuxième approche est cependant moins adaptée sur grande surface car elle est moins économe en suspension de nano-particules de diamant que la première approche. Ces deux méthodes sont illustrées sur la figure 1.21.

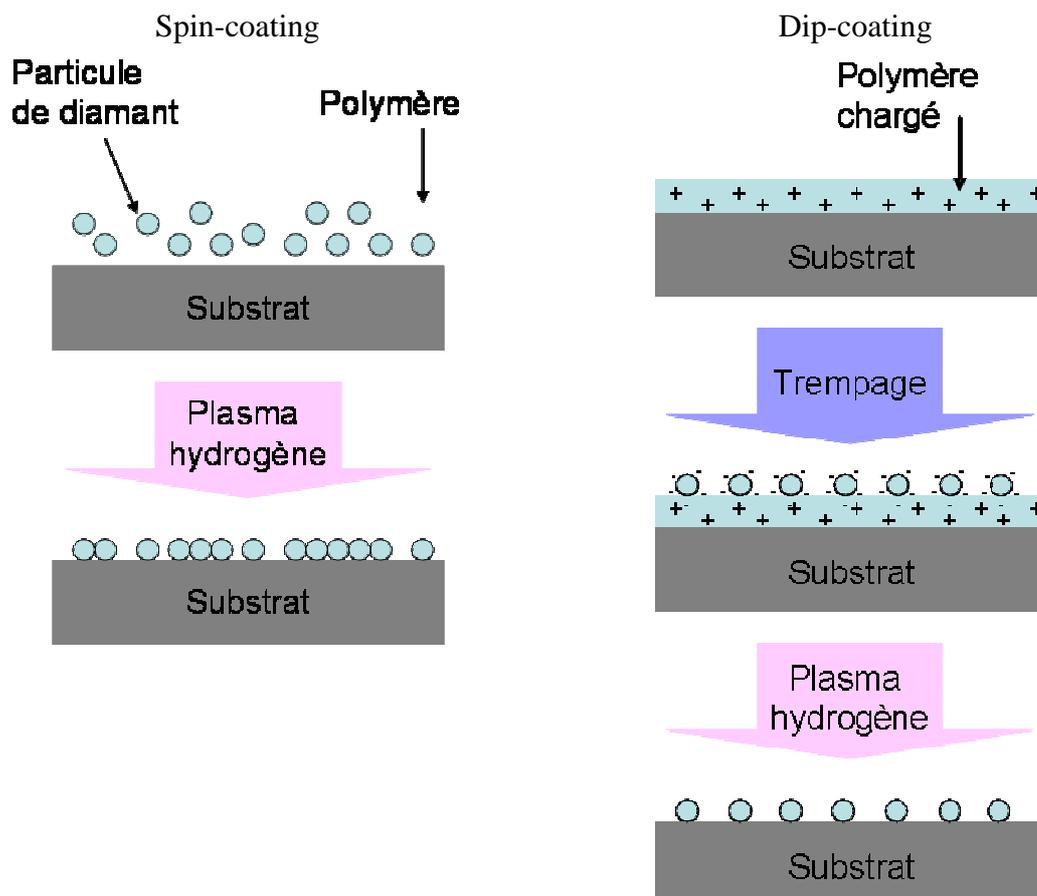


Figure 1.21: Illustration des deux procédés d'ensemencement de nano-particules de diamant développées au laboratoire LCD : a) étalement d'un polymère contenant les nano-particules de diamant, b) Trempage d'un substrat recouvert d'un polymère électrostatiquement chargé dans une suspension de nano-particules de diamant de charge de signe opposé

Nous avons donc, à notre disposition, plusieurs techniques de traitement de surface de substrats en silicium permettant la croissance de films de diamant. Parmi ces techniques, nous ne considérerons dans la suite de notre étude que les techniques de nucléation par polarisation et d'ensemencement de nano-particules. En effet, nous verrons ultérieurement que nous avons développé un procédé de micro-structuration du diamant basé sur la croissance directe de motifs en diamant. Ce choix a été motivé par le fait que la micro-structuration du diamant par techniques de gravures classiques était beaucoup plus difficile à réaliser que sur d'autres matériaux du fait de l'inertie chimique du diamant et de sa très grande dureté. Les techniques consistant à rayer la surface des substrats pour engendrer des sites de nucléation ne nous a donc semblé moins approprié par rapport aux deux autres approches, bien que certaines approches de croissance sélective de diamant basées sur cette technique de nucléation aient été proposées comme nous le verrons dans la partie suivante.

### 1.6.b Etat de l'art sur les MEMS en diamant

Les propriétés mécaniques excellentes du diamant, évoquées dans la partie 1.2.f, en font un matériau très avantageux pour toutes applications nécessitant des structures très robustes ou pour des applications hautes fréquences. Le développement de procédés de micro-structuration du diamant calqués sur les techniques de micro-structuration du silicium utilisées en microélectronique a rendu possible la fabrication de MEMS en diamant. Dans cette partie, nous faisons tout d'abord un état de l'art des techniques de micro-structuration du diamant existantes. Ensuite, nous effectuons une vue d'ensemble des MEMS en diamant développés au cours de ces dernières décennies. L'objectif est ici d'identifier les domaines d'applications pour lesquels des MEMS en diamant ont été développés.

#### *1.6.b.i. Les procédés de micro-structuration du diamant*

Du fait de sa très grande dureté mécanique et de sa très grande inertie chimique, le diamant est plus difficile à micro-usiner que les autres matériaux utilisés en microélectronique tels que le silicium, le dioxyde de silicium, le nitrure de silicium et les métaux. Tout d'abord le diamant n'est attaqué par aucune solution chimique connue. D'autre part, sa très grande dureté réduit significativement la contribution des bombardements ioniques induits par le champ électrique lors d'une gravure plasma. Cependant, le diamant peut être vulnérable sous l'action de certains gaz ionisés comme l'oxygène, l'hydrogène atomique, le chlore  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiCl}_4$  et certains gaz fluorés tel que le  $\text{SF}_6$ , le  $\text{CF}_4$  ou encore le  $\text{CHF}_3$  [Otterbach2002]. L'oxygène reste le gaz le plus efficace à utiliser pour attaquer le diamant par gravure ionique. De nombreuses études visant à optimiser la gravure du diamant par gravure RIE ont été réalisées depuis les années 80s. L'influence de la pression [Ding2005, Sirineni1997, Ando2002], du mélange gazeux [Sandhu1989, Ding2005], de la puissance et de la gamme de fréquence des ondes électromagnétiques servant à ioniser le mélange gazeux réactif (RF ou micro-onde) [Sirineni1997, Zhang1999], de la tension de polarisation [Bello2000], du flux gazeux [Sirineni1997] et du matériau de masquage ont été étudiés. De nombreuses études ont montré que l'efficacité de gravure du diamant pouvait être maximisée pour un optimal de pression [Ding2005, Sirineni1997] et de flux gazeux [Sirineni1997]. Par exemple, dans le cas des gravures à base de mélanges gazeux riches en oxygène,

l'optimal en pression se situe entre 50 et 75 mTorr. Concernant l'influence de la puissance des ondes électromagnétiques, il a été montré que l'efficacité de la gravure du diamant augmente linéairement avec la puissance [Sirineni1997]. Le paramètre qui est sans doute le plus significatif sur l'efficacité de la gravure du diamant est la configuration du mélange gazeux utilisé. Parmi les différents mélanges étudiés tels que des mélanges  $O_2$ ,  $O_2:Ar$ ,  $O_2:CF_4$ ,  $O_2:H_2$ ,  $CHF_3$ ,  $SF_6$ ,  $Cl_2:SiCl_4$  les configurations  $O_2:CF_4$  se sont avérées être les plus efficaces [Yamada2007, Zhang2008, Shiomi1997, Hiscocks2008, Uetsuka2008]. L'ajout d'une faible proportion de  $CF_4$  (typiquement 2 à 5%) permet en effet de multiplier l'efficacité de gravure du diamant d'un facteur d'au moins 3 [Shiomi1997, Ando2002]. Des vitesses de gravure du diamant comprise entre 10 et 20  $\mu m.h^{-1}$  ont ainsi pu être obtenues avec ce type de mélange gazeux [Zhang2008, Shiomi1997]. Malgré les optimisations qui ont été apportées aux techniques de gravure du diamant, les vitesses de gravure restent au mieux dix fois inférieures à celles du silicium qui sont de l'ordre de 200 à 300  $\mu m.h^{-1}$  dans des conditions de gravure RIE standards (gaz :  $SF_6$ , puissance RF 200-300W, pression 50-100mTorr). D'autre part, bien que les méthodes de gravure du diamant soient relativement directives, la forte rugosité des films de diamant polycristallin épais peut nuire, d'une part, à la conservation de la définition des motifs après gravure. Pour cela, une étape de polissage du film de diamant épais est généralement nécessaire. Cependant, du fait de sa très grande dureté, le polissage mécanique du diamant est très fastidieux à mettre en œuvre. Récemment, une équipe a décrit un procédé de polissage par gravure ionique du diamant [Mazellier2009, Widiez2010]. Ce procédé consiste à déposer une couche de  $SiO_2$  épais sur le film de diamant rugueux, puis à effectuer une gravure plasma de manière à ce que la gravure du  $SiO_2$  s'effectue à la même vitesse que celle du diamant. A la fin de la gravure, une surface très plane de diamant est obtenue, ce qui a permis, dans cette étude, de faire des reports de couches par collage électrostatique sur un substrat de silicium afin d'obtenir une structure SOD. Ce procédé évite un polissage mécanique fastidieux et peu reproductible du diamant, mais nécessite toutefois une maîtrise parfaite de la qualité de la couche de  $SiO_2$  déposé et des paramètres de gravure.

En combinant ces considérations avec les faibles vitesses de croissances du diamant polycristallin qui sont de l'ordre de quelques centaines de nanomètres à quelques dizaines de micromètres par heure selon le procédé utilisé, il apparaît évident que le micro-usinage du diamant constitue un point faible pour le rendre compétitif par rapport au silicium dont les procédés de micro-usinages sont très bien maîtrisés depuis des décennies, et cela en dépit de ses propriétés physico-chimiques très avantageuses.

Pour contourner les désavantages de gravures de diamant, des procédés alternatifs consistant à faire croître directement les motifs en diamant souhaités ont été développés dans la littérature. L'idée était d'éviter toute étape de gravure de films de diamant après croissance de ce dernier. Une des approches possible consiste à augmenter les sites de nucléation possibles sur les zones où la croissance du diamant est souhaitée et à les réduire ailleurs. Un premier procédé, proposé dès 1988 [Hirabayashi1988] par K. Hirabayashi et al est basé sur cette approche. Il consistait à réduire sélectivement la densité de défauts et par conséquent la densité de sites de nucléation de diamant potentiels, d'un substrat de silicium préalablement rayé par la méthode dite de sonification. La

réduction des sites de nucléation créés par la sonification était achevée en gravant de manière sélective quelques dizaines nanomètres de silicium en profondeur par faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$ . Des méthodes similaires, utilisant des techniques alternatives de traitement des surfaces de silicium rayées par faisceau d'ions  $\text{H}^+$  [Higuchi1992] ou par gravure hydrogène [Ma1991] ont été proposées. L'utilisation de cette approche permettait de réduire la densité des sites de nucléation de quelques  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  à quelques  $10^5 \text{ cm}^{-2}$  et d'obtenir ainsi une sélectivité de l'ordre de 5000 [Hirabayashi1988]. Cependant le procédé de nucléation par sonification utilisé dans cette méthode ne permet pas d'obtenir des densités de nucléation très élevées et limite par conséquent l'épaisseur critique pour laquelle le film de diamant devient entièrement continu. D'autre part, cette méthode n'empêche pas la croissance latérale des grains de diamant en bordure des motifs. Il en résulte une dégradation significative de la définition des motifs qui est aggravée au fur et à mesure que l'épaisseur du film augmente. Une approche similaire consistant à graver les zones non protégées de silicium par gravure RIE pour réduire la densité de nucléation a par la suite été publiée par T. Inoue et al [Inoue1990] et a confirmé les résultats obtenus par K. Hirabayashi et al. En parallèle T. Inoue et al ont développé pour la première fois une méthode inverse consistant à recouvrir sélectivement les zones du substrat préalablement rayé par une fine couche de silicium amorphe afin d'éviter la croissance du diamant dans ces zones. Des approches identiques utilisant d'autres matériaux de masquage tel que du  $\text{SiO}_2$  [Davidson1990] ou du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [Massod1991] ont, par la suite, abouti à la fabrication de MEMS en diamant de plusieurs micromètres d'épaisseur [Davidson1990]. Sakamoto et al ont par ailleurs démontré la possibilité de faire croître du diamant sur des motifs très résolus en platine déposés sélectivement sur un substrat de silicium par lift-off sans effectuer de traitement de surface particulier, ni ensemencement de surface par des nanoparticules de diamant [Sakamoto1998]. La force de cette technique est qu'elle est très simple puisqu'elle ne s'effectue qu'en une seule étape. Cependant le manque de traitement de surface risque de limiter le contrôle de l'état de surface et donc la reproductibilité de cette méthode.

Avec l'émergence des techniques d'ensemencement de substrats de silicium ou autre par des nano-particules de diamant, qui permettent d'obtenir des densités de grains de diamant très importantes ( $10^9$  à  $10^{11}$  objets par  $\text{cm}^{-2}$ ) avant coalescence du film de diamant, des techniques de microstructurations par lift-off ont été explorées [Sakamoto1998\_bis, Liu2002, Bea2003]. Dans ces techniques, une couche d'oxyde de silicium, qui peut être facilement gravée par attaque acide (acide fluorhydrique HF) sert de couche sacrificielle. Des couches métalliques telles que du nickel ou du cuivre [Müller2004, Müller2005] ont aussi été utilisées pour la réalisation de structures en diamant. Une méthode alternative d'ensemencement sélectif de nano-particules de diamant par technique d'impression utilisant une tête d'impression commerciale a par ailleurs été présentée par Fox et al [Fox2000]. Cependant les motifs obtenus par cette méthode ne présentent pas une résolution satisfaisante pour la réalisation de MEMS.

En utilisant la technique de nucléation assisté par bias (Bias Enhanced Nucleation BEN) sur substrats conducteurs, des approches de nucléation sélective ont été explorées en exploitant la différence de densité de nucléation obtenue entre différents matériaux dans des conditions de BIAS données. Une des approches consiste à déposer sélectivement par procédés de photolithographie

classique des matériaux diélectriques sur substrat de silicium conducteur afin d'empêcher la nucléation sur ces zones [Chen1997]. Cette approche a été explorée dans diverses études en utilisant du  $\text{SiO}_2$  ou du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  comme matériau de masquage. Bien que prometteuse, cette approche est limitée par des effets de charges qui peuvent survenir sur les zones diélectriques et qui peuvent dégrader la résolution des motifs.

### 1.6.b.ii. Les MEMS en diamant et leurs applications dans la littérature

Du fait de ses propriétés mécaniques exceptionnelles, le diamant s'est tout naturellement présenté comme un matériau de choix pour les applications MEMS. La très grande dureté mécanique du diamant, ainsi que sa très grande résistance à la fracture sont très attractives pour la conception de MEMS nécessitant des parties mécaniques très robustes telles que des pointes AFM. Pour les applications AFM, la très grande dureté du diamant s'avère très avantageuse pour l'amélioration de la durée de vie des pointes AFM. D'autre part, le module d'Young élevé du diamant permet d'améliorer les propriétés de résonance de poutres AFM par rapport à d'autres matériaux standards (silicium et ses dérivés). Dans la littérature, des pointes AFM en diamant ont pu être développées par micro-usinage préalable de substrats en silicium (100) par gravure KOH qui permet d'obtenir des moules de géométrie pyramidale d'angle  $54.6^\circ$  par rapport au plan du substrat [Takahashi2006]. Dans la plupart de ces procédés de fabrication, seules les pointes sont fabriquées en diamant, le corps de la poutre restant en silicium, oxyde de silicium ou nitrure de silicium.

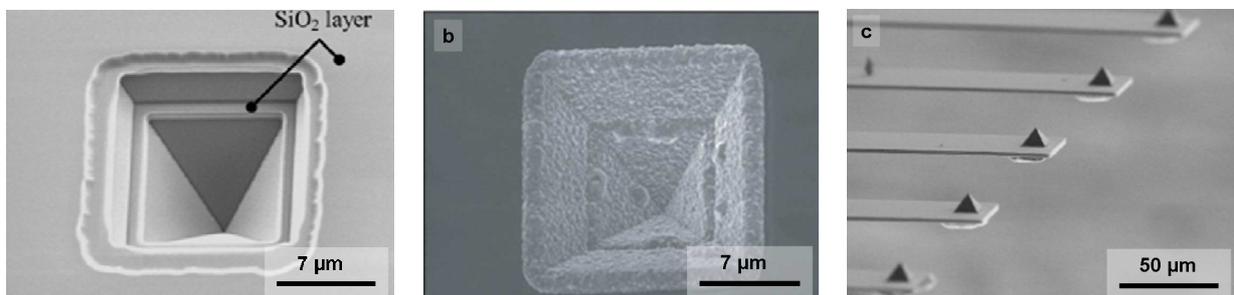


Figure 1.21: Poutres et pointes AFM fabriquées par microstructuration de substrats de silicium (100) [Takahashi2006] : a) Substrat Si/SiO<sub>2</sub> microstructuré, b) Après croissance et gravure locale du film de diamant et c) poutres AFM avec pointes en diamant

La grande anisotropie de la gravure du diamant par technique RIE a récemment permis la fabrication de pointes en diamant avec un très grand aspect 3D sur des poutres en nitrure de silicium [Uetsuka2008]. Outre les applications AFM, le module d'Young très élevé du diamant en fait un matériau de choix pour toutes applications MEMS hautes fréquences. Dans cette optique, de nombreuses configurations de MEMS en diamant ont été étudiées cette dernière décennie pour des applications RF [Wang2002, Ertl2000, Chen2011, Sepulveda2006, Gaidarzhy2007]. Des structures de types poutres encastrées-libres [Davidson1990, Sepulveda2008, Sillero2009], poutres encastrées-encastrées [Davidson1990, Imboden2007] ou plus complexes telles que des membranes [Sekaric2002, Baldwin2006, Davidson1990] ou des structures à peignes interdigités [Butler2002, Butler2003] ont ainsi été fabriquées pour étudier les propriétés de résonance intrinsèques du diamant et les comparer à

d'autres matériaux [Wang2004]. Par exemple, l'étude de poutres en diamant polycristallin sous vide pour éliminer tout effet d'amortissements fluides a révélé la supériorité du diamant en terme de propriétés de résonance et montré que les pertes mécaniques intrinsèques au diamant poly-cristallin étaient intimement liés à la quantité de défauts incorporés dans le diamant et à la proportion du volume de joints de grains par rapport au volume de grains [Sepulveda2006]. L'avantage du diamant en termes de pertes mécaniques intrinsèques par rapport au polysilicium a par ailleurs été montré [Wang2004] puisqu'un facteur de qualité, mesuré sous vide, sept fois supérieur à celui d'une structure en polysilicium identique a été mesuré sur des structures en disque. D'autre part des fréquences de résonance deux fois plus grandes ont été mesurées en adéquation avec la loi en  $\sqrt{(E/\rho)}$ .

Au cours de cette dernière décennie, les films de diamant de types UNCD ont suscité l'intérêt pour les applications MEMS du fait de leur faible rugosité de surface par rapport au diamant polycristallin et leurs propriétés proches de celles du diamant poly-cristallin. Dans le but de caractériser les propriétés mécaniques de ce nouveau matériau, de nombreux résonateurs MEMS fabriqués en matériau UNCD ont été caractérisés pour déterminer leurs propriétés mécaniques. Les mesures de module d'Young effectuées à partir de mesures de fréquences de résonance sur plusieurs structures de poutres ont montré des valeurs bien inférieures à celles obtenues sur diamant polycristallin (800-900 GPa) [Adiga2009], notamment à cause de la proportion de phase  $sp_2$  non négligeable dans les matériaux NCD. Les mesures des propriétés de résonance en fonction de la température ont d'autre part corrélé la forte dépendance des pertes mécanique des structures MEMS UNCD aux contraintes induites par la présence de défauts aux joints de grains [Adiga2009\_bis].

La supériorité du diamant pour les propriétés de résonance des MEMS en fait un excellent matériau pour toutes applications hautes fréquences. C'est d'ailleurs dans cette optique qu'ont été développées beaucoup de structures MEMS en diamant pour des applications Radio-Fréquences (RF). Un grand nombre de MEMS en diamant pour des applications RF ont été développés et étudiés au cours de cette dernière décennie en particulier, tels que des interrupteurs RF à base de poutres [Kusterer2008, Kohn2001, Schmid2003, Chen2011].

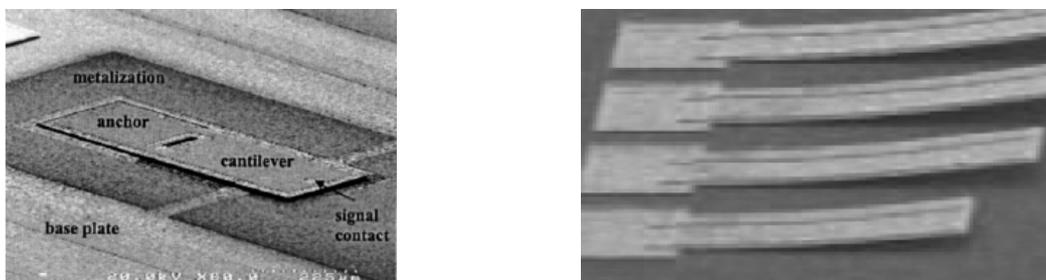


Figure 1.22: a) Interrupteur RF à actionnement électrostatique fabriqué en diamant polycristallin hautement orienté [Kohn2001] et b) Interrupteurs RF en diamant polycristallin à actionnement bilame [Schmid2003]

Par ailleurs, la grande résistance mécanique du diamant à la fracture a suscité l'intérêt pour la fabrication de capteurs de pression à membrane [Wur1995, Yamamoto2005] ou de capteurs inertiels [Kohn1999] très robustes.

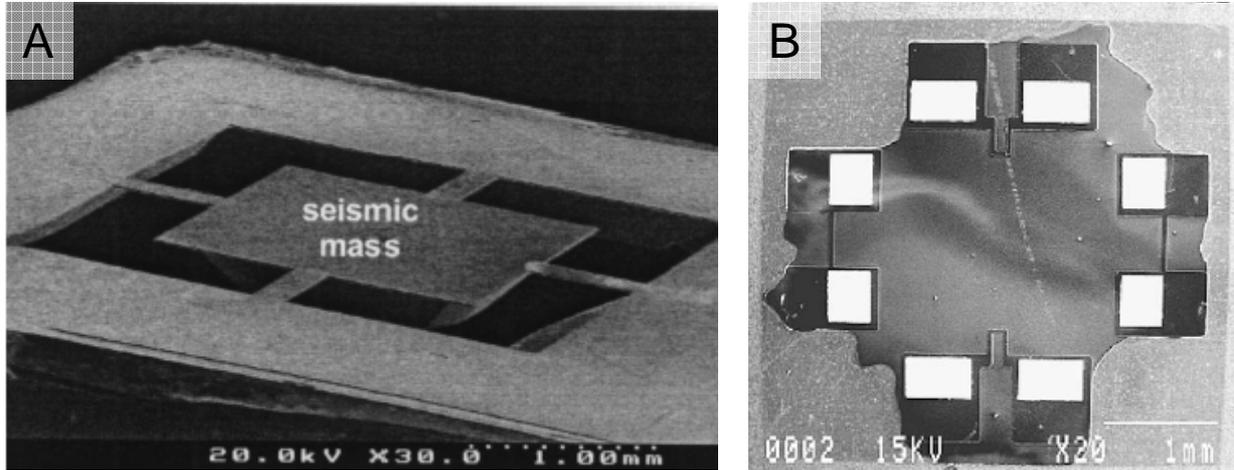


Figure 1.23: a) Accéléromètre en diamant de type masse-ressort [Kohn1999] b) Membrane en diamant incluant des jauges de contraintes piézorésistives en diamant dopé au bore [Yamamoto2005]

Plus récemment, des micro-membranes en diamant nano-crystallin et poly-crystallin ont été réalisées pour des applications utilisant des micro-lentilles [Kriele2009]. La transparence du diamant des infrarouges aux rayons X ainsi que son indice de réfraction élevé, combinés à ses propriétés mécaniques sont mis en avant dans ce genre d'applications. L'étude des propriétés mécaniques de ces membranes par application d'un différentiel de pression entre les deux faces a mis en avant la dépendance des contraintes résiduelles à la proportion de méthane utilisée au cours de la synthèse du diamant.

En dehors des applications citées jusqu'ici, aucun MEMS en diamant n'a jusqu'ici été fabriqué pour des applications de détection bio-chimiques. Toutefois, des réseaux de poutres en silicium ont été récemment recouverts de nano-particules de diamant pour des applications de détection chimiques [Ahmad2010]. Cet état de l'art montre donc que très peu de MEMS diamant ont été développés pour des applications de détection bio-chimique.

### 1.6.b.iii. Conclusion sur les MEMS en diamant

Nous avons vu dans cette partie que les propriétés avantageuses du diamant ont suscité l'intérêt pour les applications MEMS et en particuliers les applications RFMEMS et AFM. Malgré sa très grande dureté mécanique et sa très grande inertie chimique qui rendent le diamant moins évident à micro-structurer que le silicium, par exemple, un grand nombre de procédés de gravure RIE classique ou d'approche de croissance directe de motifs en diamant ont été développés pour la réalisation de structures MEMS. Cependant, les techniques de gravure RIE du diamant restent toujours lentes par rapport aux techniques de gravures des matériaux standards, malgré les optimisations apportées au

cours de ces dernières années. D'autre part, les techniques de croissance directe de motifs en diamant impliquent des pertes de résolution spatiale due à la croissance latérale des motifs, limitant l'épaisseur des films de diamant. La constatation importante à faire sur cette partie est qu'en dépit de ses propriétés chimiques, sa bio-compatibilité, de ses propriétés mécaniques et du savoir-faire existant en ce qui concerne sa micro-structuration, aucun MEMS en diamant n'a jusqu'ici été réalisé pour des applications de détection bio-chimiques.

## **1.7 Conclusion du chapitre 1**

Nous avons évoqué, tout d'abord, dans ce chapitre, les propriétés physiques et chimiques du diamant qui le rendent intéressant pour de nombreuses applications technologiques. En particulier, ses propriétés chimiques permettent d'envisager de nombreuses applications bio-chimiques, telles que la détection de molécules d'intérêt biologique. D'ailleurs, le développement et l'utilisation des transducteurs à base de SGFET en diamant ou d'électrodes pour la détection enzymatique, de cellules ou d'ADN ont été décrits dans la littérature. Parallèlement, le diamant possède des propriétés mécaniques exceptionnelles qui le rendent avantageux pour le développement d'applications MEMS. Malgré sa grande dureté mécanique et son inertie chimique, l'état de l'art montre que de nombreuses approches peuvent être développées pour sa microstructuration. Ainsi, la réalisation de MEMS en diamant en utilisant diverses approches, a été décrite par plusieurs groupes depuis les années 90. Beaucoup d'entre elles sont basées sur des procédés de gravures sélectives du diamant par des plasmas riches en oxygène. Cependant la dureté mécanique et l'inertie chimique du diamant limitent l'efficacité de la micro-structuration du diamant par gravure sélective. D'autre part la rugosité des films de diamant polycristallin, qui devient conséquente pour des films d'épaisseurs supérieures à 1  $\mu\text{m}$ , typiquement rend des étapes de polissage nécessaires avant la gravure sélective du film de diamant. Or dans le cas du diamant, les procédés de polissage sont difficiles à mettre en œuvre. Pour cela, d'autres approches alternatives basées sur la croissance directe de films de diamant ont été décrites dans la littérature. Ces méthodes font intervenir des traitements de surface localisés pour définir la géométrie des structures. Au cours de ces travaux il nous est donc paru beaucoup plus approprié de développer des procédés de croissance directe de structures en diamant, analogues à ces approches.

La plupart des applications sont à base de résonateurs MEMS qui exploitent le module d'Young élevé du diamant. Cependant, jusqu'à ces travaux, les formidables propriétés mécaniques du diamant n'ont jamais été associées à ces propriétés chimiques uniques pour la réalisation de transducteurs bio-chimiques à base de MEMS. Pourtant, nous avons vu que le diamant pouvait être exploité en tant que plateforme très stable pour la bio-fonctionnalisation et la détection bio-chimique. L'association des propriétés mécaniques du diamant avec ses propriétés bio-chimiques semble donc très prometteuse pour la réalisation de capteurs bio-chimiques à base de MEMS en diamant. L'objectif principal de ces travaux sera donc de démontrer la possibilité de réaliser des transducteurs MEMS en diamant pour des applications de détection bio-chimique. Par la suite, nous traiterons donc de la réalisation de telles structures ainsi que de leur caractérisation.



# CHAPITRE 2: Développement de procédés de fabrication de MEMS en diamant poly-cristallin

## Sommaire

---

<b>2.1 Introduction du chapitre 2</b> .....	<b>54</b>
<b>2.2 Procédés de micro-structuration de films de diamant</b> .....	<b>54</b>
2.2.a Contexte de l'étude .....	54
2.2.b Description des réacteurs de croissance de films de diamant.....	55
2.2.b.i <i>Le réacteur DIADEME</i> .....	55
2.2.b.ii <i>Le réacteur BAOBAB</i> .....	55
2.2.b.iii <i>Le réacteur THOR</i> .....	56
2.2.b.iv <i>Le réacteur SEKI</i> .....	57
2.2.c Nucléation sélective par BEN sur silicium .....	57
2.2.c.i <i>BEN sélectif sur Si-SiO<sub>2</sub></i> .....	58
2.2.c.ii <i>BEN sélectif sur Si-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></i> .....	64
2.2.d Ensemencement sélectif de nano-particules de diamant sur silicium .....	65
2.2.d.i <i>Micro-structuration de nano-particules de diamant par lift-off</i> .....	66
2.2.d.ii <i>Micro-structuration de nano-particules de diamant par gravure</i>	
<i>plasma sélective</i> .....	68
2.2.e Développement d'un procédé de reprise de croissance sélective sur	
diamant .....	72
<b>2.3 Développement de jauges piézorésistives en diamant poly-cristallin</b> .....	<b>80</b>
2.3.a Etat de l'art sur la piézorésistivité du diamant .....	80
2.3.b Fabrication de dispositifs pour la caractérisation de jauges	
piézorésistives en diamant.....	83
2.3.b.i <i>Description de l'approche utilisée</i> .....	83
2.3.b.ii <i>Procédé de fabrication des dispositifs</i> .....	84
2.3.b.iii <i>Réalisation des membranes et présentation du</i>	
<i>dispositif de mesure</i> .....	85
2.3.c Mesures des facteurs de jauges .....	88
<b>2.4 Description des structures réalisées</b> .....	<b>91</b>
2.4.a Structures pour la caractérisation mécanique du matériau.....	91
2.4.b Poutres de première génération.....	94
2.4.c Poutres de deuxième génération.....	99
<b>2.5 Conclusion du chapitre 2</b> .....	<b>102</b>

---

## **2.1 Introduction du chapitre 2**

Le développement de MEMS en diamant est une thématique de recherche nouvelle au LCD. Ainsi, avant le début de ces travaux de thèse, aucun procédé de micro-structuration de diamant n'avait jusqu'ici été développé au laboratoire. Dans ce chapitre, nous décrirons donc les travaux de développements de procédés de microstructuration de motifs en diamant polycristallin, effectués au cours de cette thèse, permettant la fabrication de dispositifs MEMS. La réalisation de transducteurs MEMS pouvant être intégrés sur des systèmes électroniques suppose qu'ils disposent de dispositifs d'actionnement et de détection de leurs déformations intégrés à leur structure. Nous discuterons donc aussi, dans ce chapitre, des solutions technologiques envisagées permettant l'intégration de telles fonctions sur diamant. L'objectif est, à terme, de réaliser des transducteurs MEMS pilotés par un système électronique portable.

## **2.2 Procédés de micro-structuration de films de diamant**

### **2.2.a Contexte de l'étude**

Nous avons évoqué, dans le chapitre 1, que le diamant, du fait de sa très grande dureté mécanique et de son inertie chimique, était plus difficile à microstructurer en utilisant des procédés de gravure sélective classiques que les matériaux standards utilisés en microélectronique. Par ailleurs, pour de nombreuses salles blanches, le diamant est un matériau nouveau et méconnu. Pour cette raison, très peu de salles blanches disposent de procédés dédiés à la microstructuration du diamant. Nous avons donc dû développer des procédés de microstructuration spécifiques au diamant, compatibles avec les techniques de salle blanche et qui évitaient les étapes de gravure. Pour permettre cela, l'approche utilisée ici consistait à faire croître sélectivement des motifs en diamant.

Pour cette étude nous avons bénéficié des moyens techniques de la salle blanche de l'ESIEE pour la microstructuration des substrats de silicium et de couches métalliques (Pt, Ti, Cr, Au et Al) ou de matériau diélectrique ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) que nous avons été amenés à utiliser pour la réalisation de structures en diamant. Au laboratoire LCD du CEA, ont été, développés et caractérisés les procédés de croissance sélective de diamant, en particulier sur des substrats de 4 pouces. En effet, les techniques de microstructurations utilisées dans la salle blanche de l'ESIEE sont optimisées pour des substrats en silicium de 4 pouces, il a été nécessaire que les phases de croissance du diamant soient réalisées sur de tels substrats.

Le laboratoire LCD dispose actuellement de 7 réacteurs de croissance MPCVD dont 2 qui permettent des croissances de films de diamant polycristallin sur des substrats de 4 pouces. Ces deux réacteurs ont donc été utilisés pour la réalisation de micro-poutres en diamant sur des substrats de 4 pouces. En plus de ces 2 réacteurs, 2 réacteurs supplémentaires ont été utilisés pour le développement des procédés de microstructuration de film en diamant.

Les conditions de synthèse standards de films de diamant polycristallin sont résumées dans le tableau 1.4 du chapitre 1.

## 2.2.b Description des réacteurs de croissance de films de diamant

Les réacteurs utilisés dans notre étude seront nommés, par la suite, DIADEME, BAOBAB, THOR et SEKI respectivement.

### 2.2.b.i Le réacteur DIADEME

Le réacteur DIADEME (figure 2.1) est un réacteur à cavité résonante cylindrique et monomode. Sa géométrie limite la surface de synthèse à 2 pouces. Ce réacteur présente la particularité d'être relié à une chambre de transfert sous ultra-vide, elle-même reliée à des systèmes d'analyses de surface XPS, Auger et AFM. Un four, utilisé pour effectuer des recuits est aussi relié à cette chambre de transfert. Cette configuration présente l'avantage de pouvoir analyser l'état de surface d'échantillons de diamant synthétisés et/ou traités sous ultra-vide sans que ces derniers subissent une exposition à l'air. Dans cette étude nous n'exploiterons pas cette particularité. En revanche nous utiliserons le système d'analyse XPS qui sera décrit ultérieurement dans le chapitre 4.

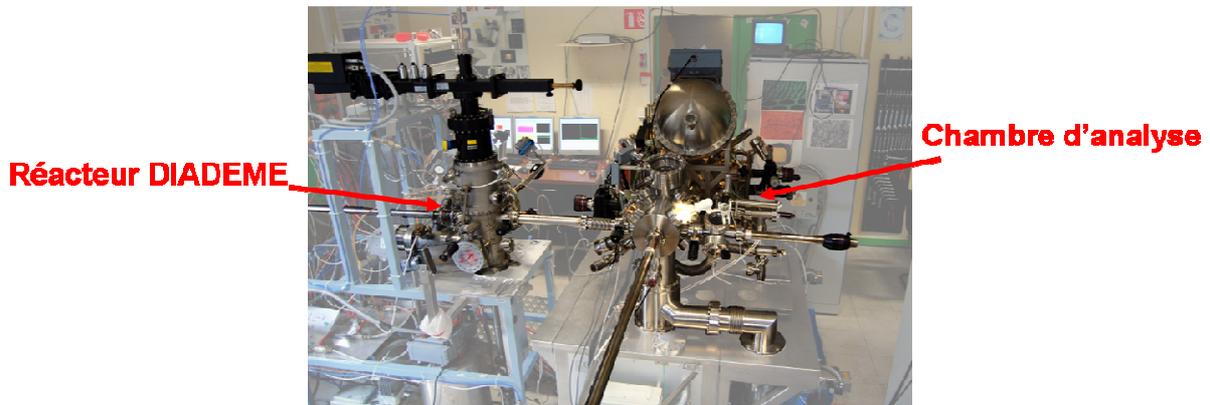


Figure 2.1 : Photographie du réacteur DIADEME

Ce réacteur est le seul du laboratoire LCD à disposer d'un dispositif permettant de faire de la nucléation assistée par bias (BEN) sur substrats en silicium. Ce procédé permet d'obtenir, dans les conditions utilisées dans ce réacteur, des densités de nucléation supérieure à  $10^{11}$  objets.cm<sup>-2</sup> sur silicium [Lions2009]. Ce réacteur nous donnera donc la possibilité d'explorer une approche de nucléation sélective par BEN, de manière analogue à ce que nous avons pu voir dans l'état de l'art.

### 2.2.b.ii Le réacteur BAOBAB

Le réacteur BAOBAB, dont la photographie est présentée sur la figure 2.2 est un réacteur de même type que celui de DIADEME. Il est connecté à quatre lignes de gaz permettant l'injection d'hydrogène, de méthane, de triméthyle de bore (TMB) dilué dans de l'hydrogène à une concentration

de 2000ppm et d'oxygène au cours de la synthèse de films de diamant. Cette configuration permet de synthétiser des films de diamant polycristallin dopés au bore sur des substrats de silicium de 2 pouces. Dans le laboratoire, ce réacteur est essentiellement utilisé pour la réalisation d'électrodes en diamant lourdement dopées au bore ( $2 \cdot 10^{21}$  atomes. $\text{cm}^{-2}$ ).

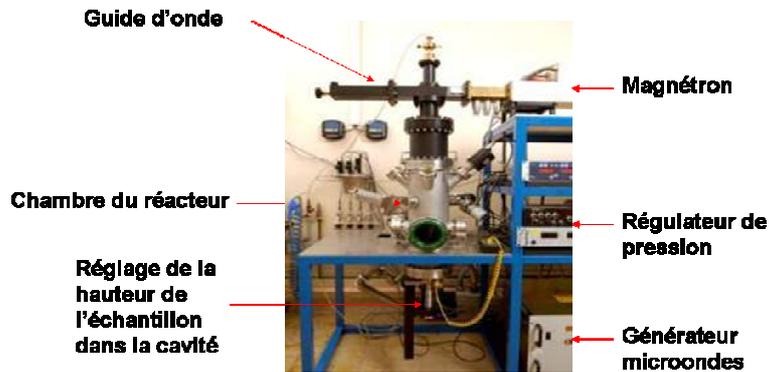


Figure 2.2 : Photographie du réacteur BAOBAB

Dans notre étude, nous utiliserons ce réacteur pour étudier la piézorésistivité de films de diamant en fonction du taux de dopage au bore. L'objectif final sera d'intégrer des jauges piézorésistives en diamant les plus sensibles possibles sur des micro-poutres pour pouvoir les interfacer à un système d'acquisition électronique. Cependant, pour cette étude, il sera nécessaire de réduire la quantité de bore résiduel dans l'enceinte ou de limiter l'efficacité de son incorporation dans les films en diamant. En effet, l'enceinte du réacteur est saturée en bore du fait des nombreuses synthèses effectuées à des proportions de TMB élevée pour la réalisation d'électrodes. Ce bore résiduel empêcherait l'étude à bas niveau de dopage ( $< 5 \cdot 10^{19}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$ ). Afin de contrôler le niveau de dopage en dépit d'une forte quantité résiduelle de bore, nous aurons la possibilité d'utiliser de l'oxygène au cours de la synthèse afin de contrôler la concentration active de bore dans les films [Volpe2009]. L'autre alternative est de nettoyer l'enceinte du réacteur par sablage, mais cela suppose d'arrêter l'activité de ce réacteur pendant plusieurs jours, voire quelques semaines. La première approche a donc été privilégiée.

### 2.2.b.iii Le réacteur THOR

Le réacteur THOR est un réacteur industriel développé par la société SEKI Technotron et commercialisé sous l'appellation AX6500X. Il s'agit d'un réacteur à cavité résonante multi-modes qui permet de synthétiser des films de diamant sur des surfaces plus grandes qu'avec des réacteurs à cavité résonante mono-mode cylindriques. Le constructeur garantit en effet des croissances de diamant homogène jusqu'à des dimensions de substrat de 3 pouces. Dans notre étude, nous utiliserons ce réacteur pour la réalisation de micro-poutres en diamant sur des substrats de 4 pouces. Nous déterminerons donc un point de fonctionnement permettant une synthèse la plus homogène possible. Une photographie du réacteur est présentée sur la figure 2.3.



Figure 2.3: Photographie du réacteur THOR de type AX6050X

Ce réacteur est relié à des lignes d'hydrogène, de méthane, d'azote dilué dans de l'hydrogène (concentration 100ppm) et d'oxygène pour la synthèse de films de diamant et à une ligne d'argon pour les remises à l'air. Dans notre étude, ce réacteur sera donc dédié aux étapes de croissance de couches de diamant non dopées sur des substrats en silicium de 4 pouces.

#### 2.2.b.iv Le réacteur SEKI

Le réacteur SEKI, est exactement du même modèle que le réacteur THOR. Cependant, ce dernier est connecté à une ligne de TMB diluée dans de l'hydrogène (concentration 2000 ppm) qui permettra son utilisation pour la synthèse de films de diamant dopé au bore sur substrat 4 pouces. Dans notre étude ce réacteur sera utilisé pour l'intégration d'électrodes et de jauges piézorésistives en diamant dopé au bore sur des micro-poutres en diamant intrinsèque. Il est important de préciser que ce réacteur a été fonctionnel que vers la fin de ces travaux. Les premiers essais de croissances sélectives de diamant dopé sur des couches de diamant intrinsèque, ont donc été effectués dans le réacteur BAOBAB qui permettait alors un meilleur contrôle du taux de dopage en bore.

#### 2.2.c Développement de nucléation sélective par BEN sur silicium

Une des approches envisagées pour l'obtention de motifs en diamant est basée sur une étape de nucléation par BEN sélective. Au laboratoire LCD, la nucléation par BEN a été développée dans des études précédentes [Arnault2007, Lions2009] et permet d'obtenir des densités de nucléation supérieures à  $10^{11}$  objets.cm<sup>-2</sup>. Nous avons évoqué, dans le chapitre 1, que cette méthode de nucléation ne fonctionnait pas sur des couches isolantes. Nous avons d'ailleurs vu dans le chapitre précédent, que des méthodes de BEN sélectives utilisaient des couches de SiO<sub>2</sub> ou de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pour définir les zones où la nucléation n'était pas désirée. Dans cette étude nous explorerons cette voie en utilisant des couches d'oxyde de silicium thermiques.

2.2.c.i BEN sélectif sur Si-SiO<sub>2</sub>

Cette partie traite exclusivement de l'utilisation d'une couche de SiO<sub>2</sub> utilisée pour délimiter les zones où l'on souhaite éviter la nucléation. Les substrats utilisés ici ont été préalablement préparés suivant l'approche décrite par la figure 2.4. Ici des substrats en silicium (100) de 4 pouces ont été utilisés. Après des étapes de nettoyage successives dans des bains d'acide nitrique 63%, d'acide sulfurique 98% et de HF 1% pour éliminer les éventuels résidus organiques et les particules métalliques de leur surface, les substrats ont subi une oxydation thermique. Cette étape est effectuée dans un four d'oxydation à 1050°C sous un flux de vapeur d'eau. Dans ces conditions, une couche d'oxyde de silicium épaisse de 500 nm se forme à leur surface. Les motifs ont été ensuite définis en déposant une couche d'aluminium de 500 nm par pulvérisation physique d'une cible d'aluminium sous vide (PVD) puis en la gravant sélectivement après une étape de photolithographie. La gravure sélective de l'aluminium a été effectuée par gravure plasma chloré, la résine servant de masque. Cette dernière a ensuite été enlevée dans un bain d'acétone puis l'échantillon a été rincé 3 min dans de l'eau désionisée. Les zones non protégées par l'aluminium, définissant les motifs, ont subi une première étape de gravure RIE en utilisant un mélange gazeux SF<sub>6</sub>/CHF<sub>3</sub> pour éliminer le SiO<sub>2</sub> de ces zones. Après retrait complet du SiO<sub>2</sub> de ces zones, le silicium non protégé par le masque d'aluminium a été gravé par DRIE sur plusieurs micromètres pour former des micro-moules avec des parois très droites. La gravure DRIE alterne des phases de gravure RIE du silicium sous plasma SF<sub>6</sub> et des phases de passivation sous plasma C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>. Les conditions de gravure DRIE sont résumées dans le tableau 2.1. Enfin le masque d'aluminium a été gravé dans un bain d'acide orthophosphorique puis rincé 3 min dans de l'eau désionisée.

Tableau 2.1 : Conditions d'un cycle de gravure DRIE

Conditions	Phase de gravure	Phase de passivation
Pression (Pa)	4	4
Gaz	SF <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>
Flux (sccm)	300	200
Période (s)	7	2

Pour pouvoir rentrer les échantillons dans la chambre du réacteur DIADEME, les substrats ont été découpés en plusieurs morceaux de côte inférieure à 2 pouces.

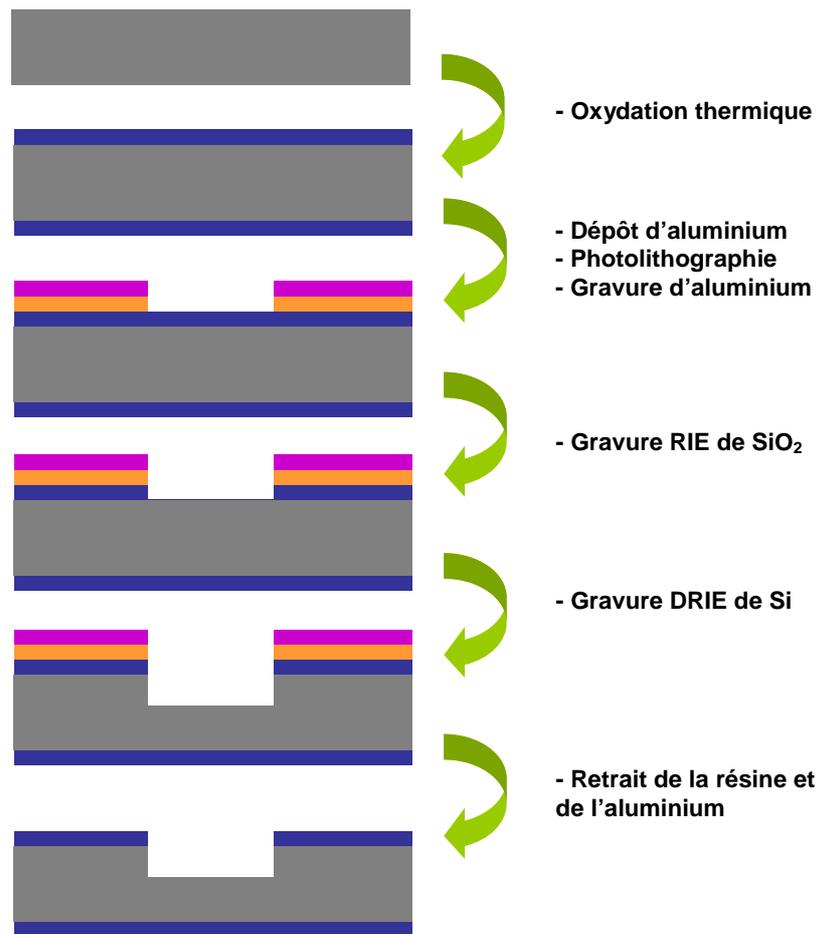


Figure 2.4 : Préparation des substrats avant l'étape de BEN sélectif

Les étapes de BEN se sont déroulées en trois phases :

Phase 1 : La première phase consistait à traiter la surface de l'échantillon, pendant 10 min, par un plasma microonde H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dans les mêmes conditions que l'étape de BEN mais sans polarisation DC. Cette étape est utilisée, d'une part, pour stabiliser les paramètres pression, température et proportion des espèces du plasma et d'autre part pour carburer la surface du silicium. Cette étape est nécessaire pour l'obtention d'une densité de nucléation élevée sur silicium [Arnault2007, Lions2009].

Phase 2 : La deuxième phase est la phase de BEN où une polarisation DC du substrat est appliquée pour permettre la nucléation du silicium.

Phase 3 : En dernière phase, la polarisation DC du substrat est arrêtée et une courte croissance des cristaux de diamant est appliquée pour les révéler. Les conditions appliquées lors de ces trois phases sont résumées dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Conditions de nucléation par BEN appliquées au cours des trois phases

Conditions	Phase 1 Stabilisation	Phase 2 BEN	Phase 3 Pre-croissance
Puissance microonde (W)	950	950	1650
Pression (mbar)	25	25	50
Température (°C)	830	850	850
Polarisation DC (V)	0	-307	0
Proportion de CH <sub>4</sub>	10	10	1
Durée (min)	10	10	15

Les essais de BEN sélectifs ont été effectués sur des substrats en silicium traités selon le procédé illustré par la figure 2.4 et qui a permis de définir sur ces substrats, différentes structures : réseaux de poutres, structures en anneaux, membranes de résolution minimale 5 µm.

Les figures 2.5a et b présentent des images MEB des surfaces silicium, au fond des moules, et oxyde de silicium, respectivement, d'un échantillon traité par BEN suivant les étapes résumées dans le tableau 2.2.

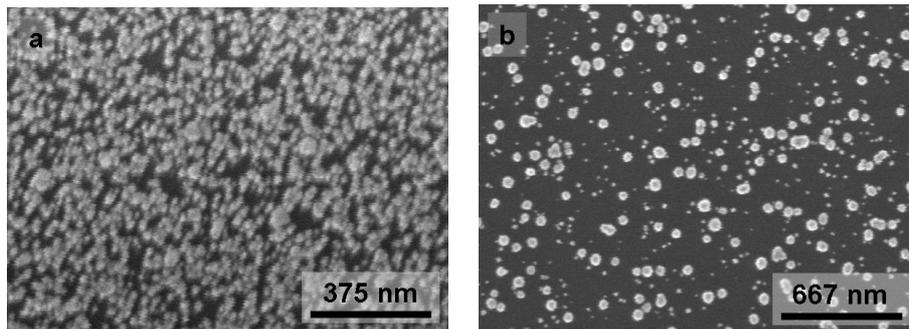


Figure 2.5: Images MEB prises a) au fond des moules sur silicium et b) sur une zone de SiO<sub>2</sub> en dehors des moules

Comme nous pouvons le voir sur la figure 2.5a, les zones non recouvertes par l'oxyde de silicium, au fond des moules, présentent une densité de nucléation élevée. Cette dernière a été évaluée par comptage sur les images MEB du nombre de cristaux de diamant sur une surface connue. La valeur moyenne de la densité de nucléation sur ces zones a été évaluée à  $1,06.10^{11} \pm 0,36.10^{11}$  objets.cm<sup>-2</sup> suivant cette méthode de mesure.

La figure 2.5b montre que contrairement à ce qui était attendu, la densité de nucléation sur les zones recouvertes d'oxyde de silicium, à l'extérieur des moules, n'est pas négligeable. Nous avons en effet mesuré des densités de nucléation moyennes de  $1,3.10^{10} \pm 0,21.10^{10}$  objets.cm<sup>-2</sup> sur ces zones. Cela nous donne une sélectivité de nucléation, définie par le rapport entre la densité de nucléation sur silicium et la densité de nucléation sur SiO<sub>2</sub>, de l'ordre de 8. Cette sélectivité est, par conséquent, très faible. D'autre part, avec une densité de  $1,3.10^{10}$  objets.cm<sup>-2</sup>, en dehors des motifs souhaités, la distance

moyenne  $d_{moy}$  entre deux cristaux voisin, calculée à partir de l'équation (2.1), est seulement de 44 nm. Dans cette équation,  $\rho_{ND}$  est défini comme le nombre de nucléis par unité de surface en  $cm^2$ .

$$d_{moy} = \frac{1}{2\sqrt{\rho_{ND}}} \quad (2.1)$$

Cela implique que lorsque les cristaux de diamant atteindront un diamètre de cette dimension, le film de diamant sera en grande partie coalescé. Dans ce cas, la réalisation de structures en diamant de plusieurs micromètres d'épaisseur n'est donc pas envisageable. Pour la rendre possible, une approche consisterait à trouver d'autres conditions de BEN qui permettraient d'atteindre de meilleures sélectivités de nucléation. Cependant, au moment de l'étude, le réacteur DIADEME était très utilisé pour diverses études, ce qui limitait notre temps d'accès de ce bâti. Par ailleurs, la recherche de conditions de BEN optimales aurait été chronophage. Nous avons donc choisi de suivre une autre approche plus immédiate qui permettait de conserver ces paramètres de BEN optimisés pour avoir une densité de nucléation très élevée sur silicium tout en limitant l'effet de la nucléation parasite sur  $SiO_2$ . Elle consistait à graver l'oxyde de silicium dans un bain d'acide fluorhydrique (HF) concentré à 40% après l'étape de BEN afin d'éliminer la couche de nucléation non désirée en dehors des moules. Cependant, du fait de leurs dimensions nanométriques les cristaux de diamant présenteraient le risque de se redéposer sur la surface de l'échantillon durant la gravure du  $SiO_2$  du fait d'interactions faibles pouvant intervenir avec la surface de l'échantillon. Pour éviter cela, nous avons choisi de faire croître les cristaux de diamant formés après l'étape de BEN jusqu'à la limite de la coalescence de la couche, sur les zones d'oxyde de silicium, avant l'étape de gravure. De cette manière, le diamant sur oxyde de silicium formera une couche poreuse qui permettra la gravure de la couche d'oxyde de silicium par la solution de HF 40%. En éliminant l'oxyde de silicium, la plaque de diamant poreuse n'aura plus de support et présentera moins de risque de se redéposer sur l'échantillon que dans le cas de nano-cristaux de diamant.

La figure 2.6a présente l'image MEB d'un échantillon après une courte croissance de 15 min dans le réacteur THOR dans les conditions décrites dans le tableau 2.3, après un traitement par BEN. Le motif rectangulaire au centre de la figure correspond à un plot en dehors des moules et qui présente donc une couche de  $SiO_2$  à sa surface. La figure 2.6b est un agrandissement de la zone encadrée en rouge sur la figure 2.6a.

Tableau 2.3: Condition de reprise de croissance dans le réacteur THOR après un traitement par BEN dans le réacteur DIADEME

Puissance (kW)	Pression (mbar)	Température (°C)	Taux de $CH_4$ (%)	Flux gazeux (sccm)
1,5	25	750-800	1	200

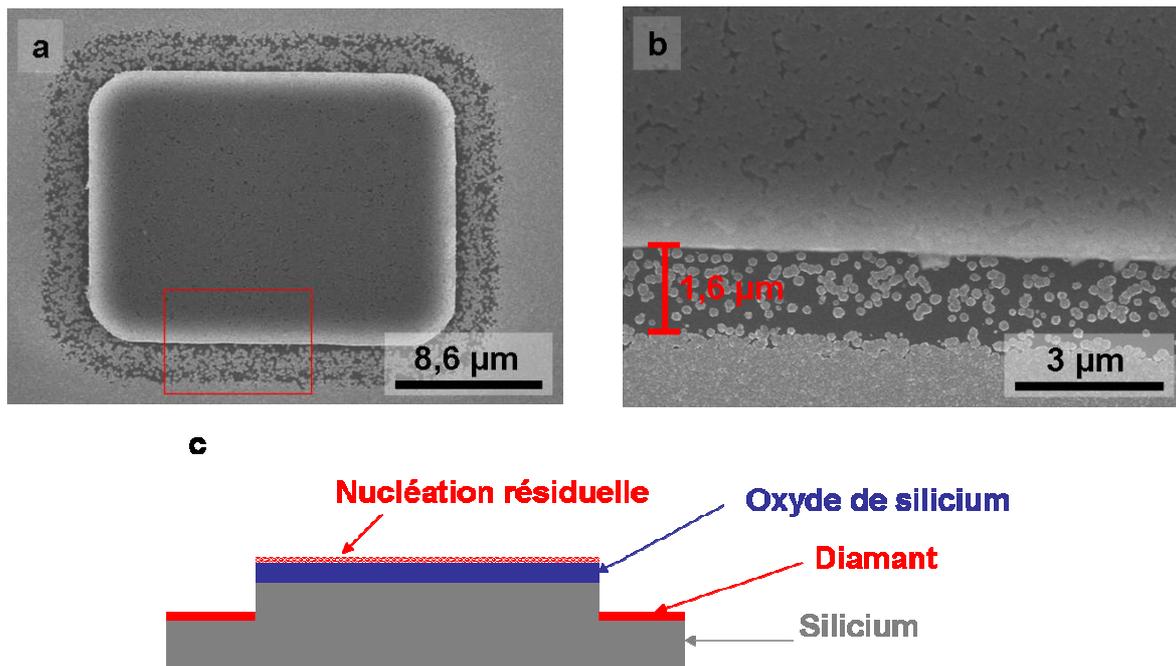


Figure 2.6 : Images MEB d'un film de diamant traité par BEN après une courte reprise de croissance dans les conditions données dans le tableau 2.3 : a) vue générale sur un plot de SiO<sub>2</sub> recouvert d'une couche poreuse de diamant après cette courte reprise de croissance, b) agrandissement de cette zone au niveau du bord du moule et c) illustration par vue transversale de la zone observée

Sur la figure 2.6b nous pouvons voir que le film de diamant sur le plot, c'est-à-dire sur oxyde de silicium est à la limite de sa coalescence et présente donc de nombreuses porosités qui rendront la couche de SiO<sub>2</sub> accessible au HF. En revanche, sur silicium, au fond des moules, le film de diamant est complètement couvrant à l'exception d'une zone qui longe de la limite du moule. En effet, à proximité des limites des moules et sur une distance de 1,6 μm, nous pouvons observer que la densité de cristaux est plus faible. Cela semblerait lié au fait que la gaine du plasma « épouse » mal la géométrie du substrat à ces endroits. Cela semble vraisemblablement lié aux effets de bord à la limite des moules et à la couche isolante de SiO<sub>2</sub> qui peuvent perturber la conformation des lignes de champ électrique à ce niveau durant l'étape de BEN. Cependant, dans le cas de films en diamant d'épaisseur supérieure à 1,6μm, cet effet sera compensé par la croissance latérale de cristaux. Pour notre application, cela ne constitue donc pas un problème.

Les figures 2.7a, b, c et d présentent les images MEB du même échantillon que sur les figures 2.6a et b après gravure de l'oxyde de silicium dans un bain de HF 40% pendant 10 min et une étape de croissance de 2h dans le réacteur THOR dans les conditions données dans le tableau 2.4.

Tableau 2.4: Conditions de reprise de croissance dans le réacteur THOR après gravure de l'oxyde de silicium

Puissance (kW)	Pression (mbar)	Température (°C)	Taux de CH <sub>4</sub> (%)	Flux gazeux (sccm)
4,0	60	830-880	2	200

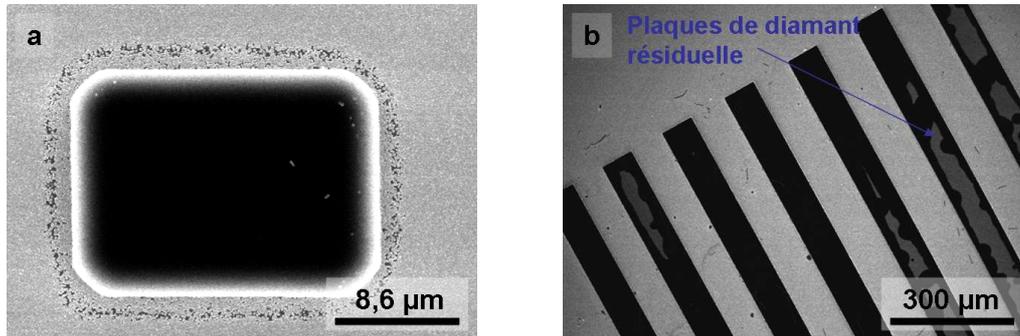


Figure 2.7 : Images MEB d'un échantillon traité par BEN sélectif après une courte croissance des nucléis dans les conditions données dans le tableau 2.3, la gravure de la couche d'oxyde et une reprise de croissance de 2h dans les conditions présentées dans le tableau 2.4

Nous pouvons voir sur ces figures que la gravure HF de l'oxyde de silicium a permis d'éliminer en grande partie la couche de diamant en dehors des motifs. Sur la figure 2.7a qui présente le même plot que sur la figure 2.6a toute densité résiduelle de particules de diamant semble en effet inexistante après deux heures de croissance. Par contre, la figure 2.7b montre que sur certaines zones, il subsiste des plaques résiduelles de diamant qui n'ont pu être éliminées durant la gravure du SiO<sub>2</sub>. Cela suggère que la gravure de l'oxyde de silicium n'a pas été complète sur ces zones, dû au fait d'une coalescence du film trop avancée à ces endroits. Il est possible, en effet, qu'à ces endroits la couche de diamant avant l'attaque HF ait été trop couvrante pour que le HF puisse accéder à la couche d'oxyde de silicium. La présence de ces plaques peut présenter un problème à l'étape de libération des structures si elles sont directement jointes aux motifs souhaités. Néanmoins, sur de nombreuses structures, ces plaques ne sont pas connectées aux motifs et ne présenteront dans ce cas pas de difficulté lors de l'étape de libération.

Pour ces essais, les structures ont été libérées par gravure DRIE isotrope du support en silicium par la face avant, les motifs en diamant servant de couche de masquage directement. Le gaz utilisé pour la gravure du silicium était du SF<sub>6</sub>. Bien que le plasma SF<sub>6</sub> attaque légèrement le diamant, la vitesse de gravure du silicium, qui est de 2 à 5µm.min<sup>-1</sup> est significativement plus rapide. La vitesse de gravure du diamant sous plasma SF<sub>6</sub> sans oxygène se limite à quelques nm.min<sup>-1</sup> seulement.

Les figures 2.8a et b présentent des structures en diamant auto-suspendues réalisées suivant ce procédé. Sur la figure 2.8b est présenté en arrière plan un agrandissement effectué au niveau d'une poutre qui permet d'apprécier l'état de surface du diamant après l'étape de gravure RIE par la face avant. Nous pouvons voir ici que le film du diamant a été légèrement gravé au cours de la libération, puisque les cristaux du diamant ont été aplanis. Par ailleurs, nous pouvons voir sur cette figure que la croissance du film de diamant a bien été délimitée par les moules de silicium. Par ailleurs nous pouvons noter l'absence de cristallites de diamant en bordure de structures.

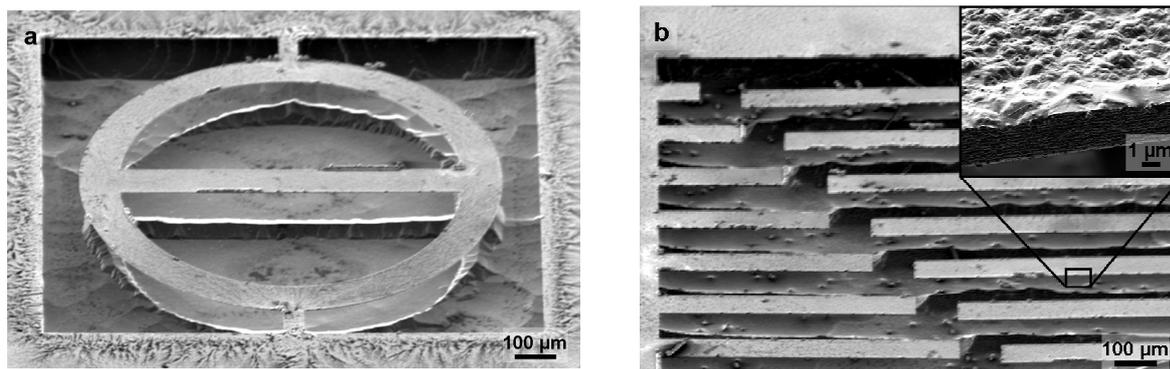


Figure 2.8: Images MEB de structures en diamant auto-soutenues réalisées par le procédé décrit ci-dessus

Nous avons montré ici qu'un procédé par BEN sélectif utilisant une couche de  $\text{SiO}_2$  pour discriminer les zones de nucléation pouvait être utilisé pour la fabrication de MEMS en diamant. Cependant, la méthode est limitée par la faible sélectivité de nucléation obtenue entre le silicium et l'oxyde de silicium. Pour remédier à cela, le retrait de la couche d'oxyde de silicium après une courte croissance des cristaux s'est avéré nécessaire pour pouvoir retirer les cristaux de diamant en dehors des motifs. Malgré cette étape intermédiaire, des plaques de diamant peuvent subsister et se révéler après croissance complète du film. Cela diminue considérablement le rendement de production des structures MEMS. Dans la partie suivante, nous avons remplacé la couche d'oxyde de silicium par une couche de nitrure de silicium afin de déterminer si cela permet d'améliorer la sélectivité de nucléation.

### 2.2.c.ii BEN sélectif sur silicium- $\text{Si}_3\text{N}_4$

Un essai préliminaire de BEN a été effectué sur une surface plane d'un substrat de silicium conducteur sur laquelle a été déposée par procédé LPCVD et microstructurée par photolithographie, une couche de nitrure de silicium. La figure 2.9a illustre une vue en coupe du substrat. L'étape de BEN a été effectuée dans les conditions décrites dans le tableau 2.2. La figure 2.9b montre, après l'étape de BEN, une densité de nucléation quasiment nulle sur les zones de nitrure de silicium ce qui suggère une très bonne sélectivité de nucléation entre le silicium et le nitrure de silicium déposé par procédé LPCVD.

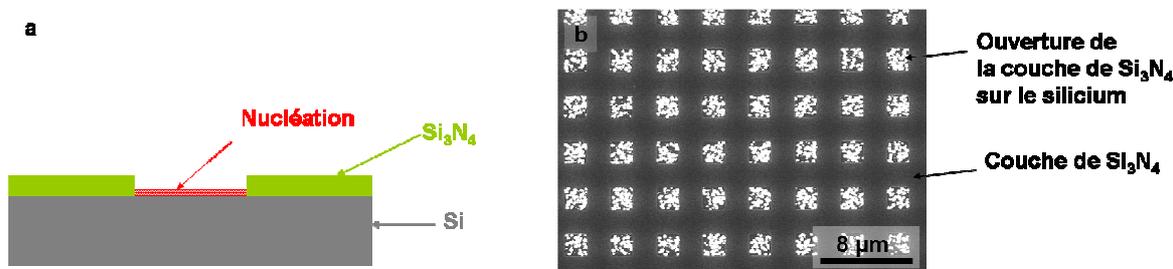


Figure 2.9 : a) Illustration en vue transversale du substrat  $\text{Si-Si}_3\text{N}_4$  utilisé et b) Image MEB du substrat  $\text{Si-Si}_3\text{N}_4$  après l'étape de BEN sélective

Nous avons donc montré dans cette partie, que des structures MEMS pouvaient être réalisées par BEN sélectif en utilisant des couches de diélectrique. Les résultats obtenus laissent suggérer que l'utilisation de couches de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  déposées par LPCVD permettait d'améliorer la sélectivité de la nucléation par BEN par rapport à la situation où des couches de  $\text{SiO}_2$  thermiques étaient utilisées. Malgré tout, par la suite, nous n'utiliserons pas cette approche car elle est applicable uniquement sur des substrats en silicium de 2 pouces ou plus petits. Or, pour être compatible avec les procédés de salle blanche de l'ESIEE, il nous était nécessaire de développer une autre approche permettant la réalisation de MEMS en diamant sur substrats en silicium de 4 pouces.

#### 2.2.d Développement d'ensemencement sélectif de nano-particules de diamant sur silicium

Le traitement de la surface de substrats par ensemencement de nano-particules de diamant à leurs surfaces présentera un gain de flexibilité par rapport au procédé de nucléation par BEN. En effet, les techniques d'ensemencement de nano-particules de diamant développées au laboratoire LCD ne sont pas limitées par le type de substrat ou par la géométrie de la surface à traiter, contrairement au procédé BEN qui nécessite des substrats conducteurs et de dimensions limitées à 2 pouces. D'autre part, il est virtuellement possible de traiter de larges surfaces de substrat par les techniques d'ensemencement de nano-particules de diamant. Ces caractéristiques rendent donc ces techniques compatibles à des procédés de salle blanche actuels. Par exemple, la grande majorité des procédés utilisés par la salle blanche de l'ESIEE sont optimisés pour des substrats en silicium de 4 pouces. Afin de bénéficier pleinement des procédés de cette salle blanche, il est donc beaucoup plus avantageux de développer un procédé permettant la croissance sélective de motifs en diamant qui ne limite pas la taille des substrats et qui soit compatible à divers types de matériaux.

Nous avons vu dans le chapitre 1 que deux approches pouvaient être utilisées pour déposer des nano-particules de diamant à la surface d'un substrat : une approche par trempage du substrat dans une suspension de nano-particules de diamant et une approche de dépôt à la tournette. L'approche par trempage permet d'avoir un recouvrement homogène de nano-particules de diamant à la surface du substrat quelque soit sa géométrie. Cependant, sur grande surface, cette technique est très consommatrice de suspension de nano-particules de diamant. D'autre part, la maîtrise du séchage des substrats de grande surface par ce procédé est critique, en particulier concernant l'homogénéité de la dispersion de nano-particules de diamant. En effet, il est nécessaire d'éviter la formation de gouttes induisant des traînées de nano-particules à la surface de l'échantillon.

L'approche de dépôt à la tournette, analogue aux étalements de résines de photolithographie, consiste à mouiller l'intégralité de la surface du substrat posé sur une tournette, par une suspension de nano-particules de diamant. Le séchage du substrat est effectué après un certain temps d'attente en actionnant la tournette. En fonction des paramètres de séchage à la tournette, qui dépendent de la taille du substrat, il est possible de réaliser un recouvrement très homogène de sa surface [Scorsone2009]. Cette approche sera utilisée par la suite plutôt que la méthode par trempage car elle est plus flexible et

moins contraignante à utiliser sur grande surface. Enfin, elle est moins consommatrice de suspension de nano-particules de diamant.

Nous avons vu, dans le chapitre 1, que beaucoup de méthodes de croissance sélective après traitement de la surface des substrats par rayage mécanique ou sonification, existaient. Elles sont basées, soit sur une gravure sélective des zones traitées afin d'y éliminer les sites de nucléation, soit par masquage sélectif de ces zones par un autre matériau (polysilicium,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) afin d'empêcher la croissance. Dans notre cas, nous ne créons pas de sites de nucléation à la surface des substrats, mais nous y déposons des nano-particules de diamant. Pour parvenir à faire croître de manière sélective à partir de méthodes d'ensemencement de nano-particules de diamant, plusieurs approches peuvent être explorées par analogie avec les méthodes de nucléation : retrait local des nano-particules de diamant sur les zones où la croissance doit être évitée ou masquage local de ces zones par un autre matériau. Cette deuxième approche nous semble moins appropriée pour plusieurs raisons. D'une part, le matériau de masquage doit avoir, à la fois, une bonne tenue aux conditions de croissance MPCVD et ne pas être contaminant. Cela limite le choix à certains métaux comme le titane, le chrome, le platine, le nickel, le molybdène au nitrure de silicium. L'oxyde de silicium pourrait éventuellement être envisagé uniquement pour des étapes de croissance courtes en raison de sa faible tenue sous plasma  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ . D'autre part, ces matériaux de masquage doivent avoir un faible taux de nucléation durant un procédé de croissance MPCVD, pour permettre des croissances de films de diamant longues.

Pour les raisons évoquées ci-dessus, nous privilégierons donc le développement d'un procédé basé sur le retrait sélectif de nano-particules de diamant préalablement déposées. L'objectif est ici de développer un procédé de micro-structuration efficace et simple. Par analogie avec les procédés de photo-lithographie utilisés en micro-électronique, la micro-structuration d'une couche peut être effectuée par gravure sélective après dépôt de cette dernière sur toute la surface ou par *lift-off*, en déposant la couche après photolithographie d'une résine préalablement étalée. Nous avons étudié par la suite les deux approches.

#### 2.2.d.i Micro-structuration de nano-particules de diamant par *lift-off*

Cette approche de micro-structuration présente ici l'intérêt d'être simple puisque le procédé se limite à une étape de photolithographie. Elle consiste à étaler, tout d'abord, une résine photosensible à la surface de l'échantillon puis à effectuer une étape de photolithographie de manière à retirer la résine des zones correspondant aux motifs en diamant souhaités. Après le développement de la résine effectué, les nano-particules de diamant sont déposées à la surface de l'échantillon en mouillant la surface du substrat posé sur une tournette avec une suspension de nano-particules de diamant. Le solvant est évaporé en déclenchant la rotation de la tournette. Ensuite, la résine est retirée en totalité en utilisant un solvant. Enfin, la croissance des nano-cristaux de diamant peut être effectuée. Les étapes de ce procédé sont illustrées sur la figure 2.10.

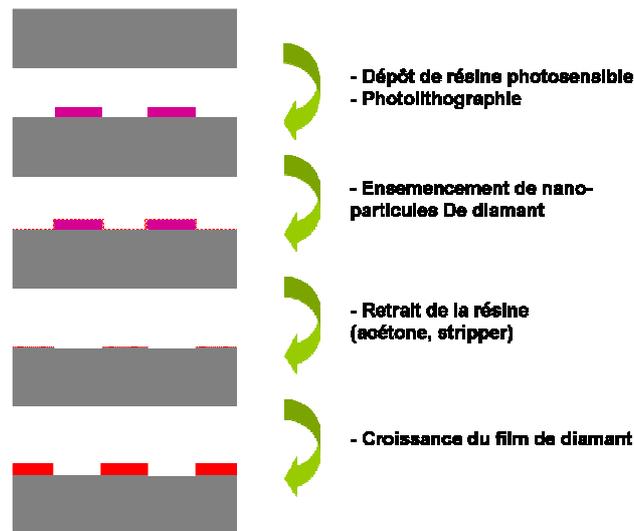


Figure 2.10: Schéma de principe de croissance directe de motifs en diamant en micro-structurant la couche de nano-particule de diamant par *lift-off*

Pour nos essais, nous avons travaillé avec de la *NLOF 2020* qui est une résine à polarité négative, nos masques étant à polarité positive. Cette résine est épaisse de deux micromètres dans les conditions d'étalement établies par le fournisseur. Elle est développée dans de l'*AZ351B* dilué par deux dans de l'eau désionisée. Le retrait de la *NLOF 2020* peut être effectué dans l'acétone ou dans des solutions dédiées comme l'*AZ100* ou l'*AZ400*.

Cependant, la méthode de micro-structuration de couches de nano-particules de diamant par *lift-off* s'est avérée être peu reproductible. Dans de nombreux cas, les motifs en diamant obtenus après retrait de la résine et une courte croissance dans les conditions données dans le tableau 2.3, présentaient une mauvaise résolution comme il est illustré sur la figure 2.11. L'étape de retrait de la résine provoque une redéposition des nanoparticules de diamant à la surface du substrat, dégradant ainsi la définition des motifs.



Figure 2.11 : Image optique d'un motif en diamant réalisé par *lift-off*, après une croissance des cristaux de diamant de 30 minutes

Cette méthode peut convenir, dans le cas où la résolution des motifs n'est pas critique et pour des films minces en diamant. En revanche, cette méthode ne nous semble pas appropriée pour la réalisation de structures MEMS où la résolution des motifs est généralement critique. Un procédé par gravure contrôlé des nano-particules de diamant nous permettrait de nous affranchir des inconvénients du procédé par *lift-off*.

#### 2.2.d.ii Micro-structuration de nano-particules de diamant par gravure plasma sélective

Un retrait sélectif de nano-particules de diamant préalablement déposées à la surface d'un substrat, par un solvant ou par attaque chimique, paraît difficile à réaliser en raison des fortes interactions qui y existent. En revanche, leur gravure par un plasma riche en oxygène peut s'avérer être une méthode plus prometteuse et plus reproductible. En effet, nous avons vu dans le chapitre 1 que la gravure de films de diamant sous plasma oxygène était de l'ordre d'une vingtaine de nm.min<sup>-1</sup>. Suivant cette considération, la gravure de couches de nano-particules de diamant de dimension inférieure à 50 nm peut être facilement maîtrisable. Par ailleurs, cela demanderait un temps de gravure bien inférieure à celui de la gravure d'un film de diamant de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur. En parallèle, le plasma devra induire un minimum de défauts à la surface du substrat pour éviter d'augmenter le taux de nucléation « spontanée » durant la phase de croissance du film.

Le procédé envisagé consiste tout d'abord à répandre des nano-particules sur la surface du substrat par la technique d'ensemencement à la tournette. Le substrat est ensuite recouvert d'une couche d'aluminium de 500 nm déposée par pulvérisation d'une cible d'aluminium sous un faisceau d'argon ionisé. Après un étalement de résine photosensible et une photolithographie permettant de définir les motifs, l'aluminium est gravé sélectivement sous plasma chloré au niveau des zones non recouvertes par la résine. Après gravure de l'aluminium, les nano-particules de diamant non masquées peuvent être exposées à un plasma oxygène. Après la gravure sélective des nano-particules, le substrat est d'abord, plongé dans un bain de solvant afin d'éliminer les résidus de résine pouvant subsister après le plasma oxygène avant de graver l'aluminium dans une solution concentrée en soude. Une illustration des étapes de ce procédé est présentée sur la figure 2.12.

Les points critiques de ce procédé concernent l'étape de gravure des nano-particules de diamant et l'étape de retrait complet du masque d'aluminium par gravure humide. En effet, ce sont ces étapes qui détermineront la sélectivité de la méthode. Pour le premier point, nous caractériserons l'efficacité de la gravure des nano-particules de diamant sous un plasma O<sub>2</sub>/Ar généré dans un réacteur de gravure RIE *NEXTRAL100*. Pour le deuxième point, nous vérifierons si la gravure humide du masque d'aluminium a une incidence sur la définition des motifs et sur le rapport de densité de nano-particules de diamant entre les zones non exposées au plasma et les zones exposées.

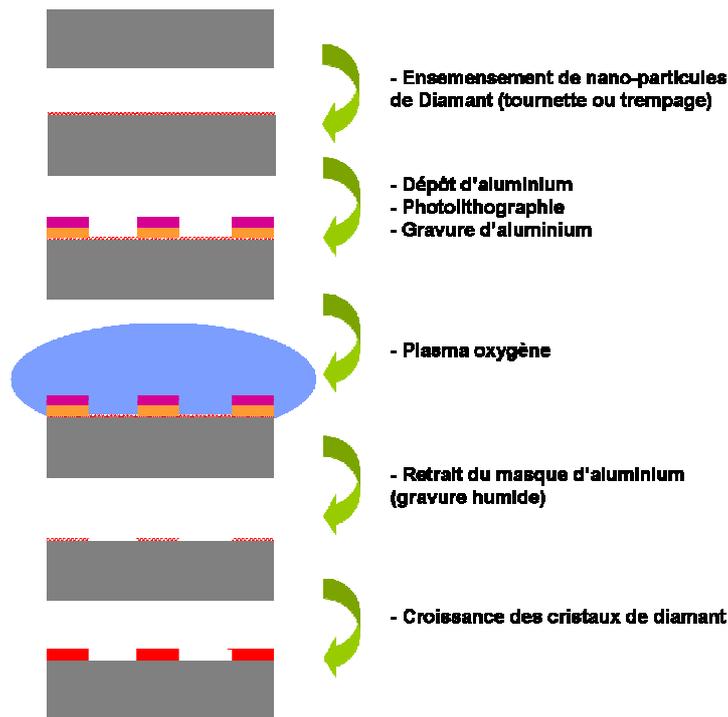


Figure 2.12: Illustration du procédé de microstructuration de films de diamant basé sur la gravure sélective de nano-particules de diamant

Pour caractériser la gravure de nano-particules de diamant, nous avons déposé des nano-particules de diamant à la tournette sur une série de substrats en silicium de 1 cm<sup>2</sup> de surface. Ces substrats ont ensuite été exposés, en même temps que des substrats de silicium non traités, à des plasmas O<sub>2</sub>/Ar, générés dans le réacteur de gravure RIE. Chacun d'entre eux a subi des temps d'exposition différents de 2 min à 20 min. L'exposition des substrats en silicium non traités servira à étudier l'influence du plasma dans les conditions de gravure utilisées, sur la génération de sites de nucléation potentiels à la surface du silicium au cours d'une phase de croissance. Les conditions de gravure utilisées sont résumées dans le tableau 2.5.

Tableau 2.5: Conditions de gravure des nano-particules de diamant sous plasma RIE O<sub>2</sub>/Ar

Puissance RF (W)	Pression (mTorr)	Flux d'argon (sccm)	Flux d'oxygène (sccm)	Tension d'accélération (V)
80	100	40	40	250

Au moment de l'étude, notre accès à un MEB suffisamment résolu pour observer les nano-particules étant limité, nous ne disposons que de la microscopie optique pour observer la surface de nos échantillons. Ainsi, de la même manière que dans l'étude du procédé de microstructuration par lift-off, nous avons augmenté la taille des nanoparticules de diamant en effectuant une courte croissance de 30 minutes dans le réacteur THOR, dans les conditions décrites dans le tableau 2.3, afin de pouvoir les observer par imagerie optique. Les figures 2.13a, b, c, d, e présentent les observations des surfaces de silicium après ces différentes étapes. Ces échantillons ont subi des phases de gravure

de 2 min, 5 min, 10 min, 15min et 20min, respectivement. La figure 2.13.f présente l'image optique de la surface d'un substrat de silicium sur lequel aucune nano-particule de diamant n'a été déposée mais qui a subi les mêmes étapes que les autres échantillons. Cet échantillon a été exposé à un plasma  $O_2/Ar$  pendant une durée de 20min.

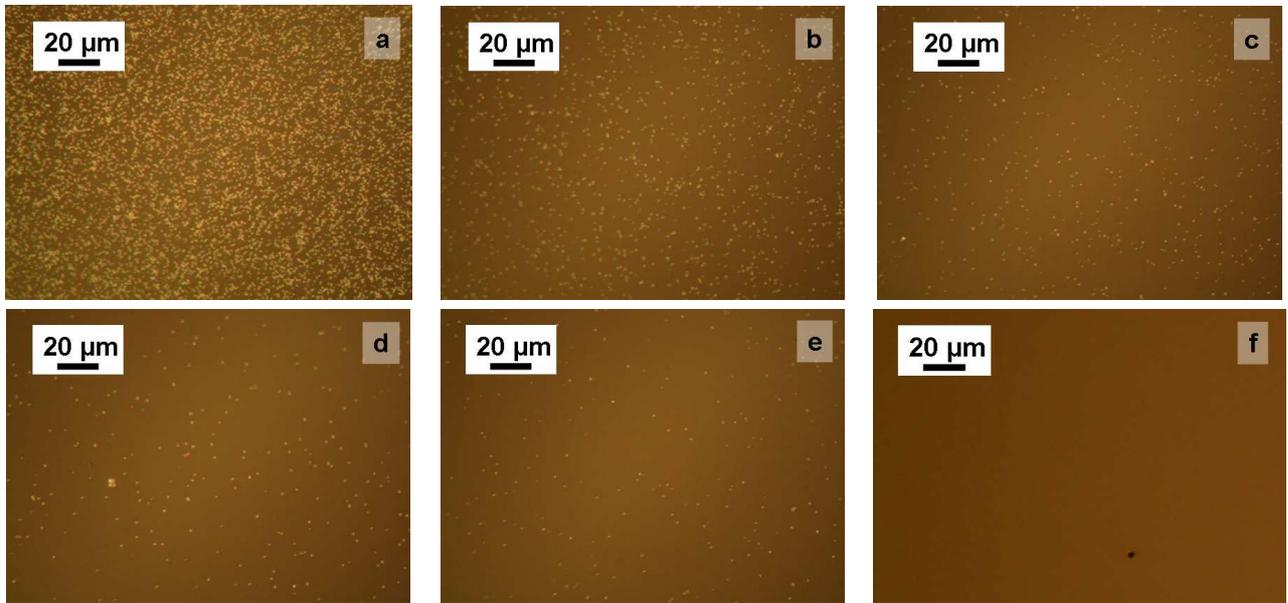


Figure 2.13 : Images optiques de la surface d'échantillons en silicium après ensemencement de nano-particules de diamant, plasma  $O_2/Ar$  puis courte phase de croissance pour épaissir les nano-particules restantes (a, b, c, d et e). Ces images sont classées en fonction du temps d'exposition de la surface au plasma  $O_2/Ar$  : a) 2 min, b) 5 min, c) 10 min, d) 15 min et e) 20 min. L'image f) correspond à une surface sans nano-particules de diamant ayant subi la même exposition au plasma  $O_2/Ar$  que l'échantillon e)

Nous pouvons observer une diminution marquée de la densité de nano-particules de diamant en fonction du temps de gravure. L'évolution de la densité de nano-particules en fonction du temps de gravure est présentée sur la figure 2.14. Pour chaque échantillon, la densité de nano-particules a été obtenue par comptage des particules de diamant, sur une surface connue à partir des images de microscopie optique. Typiquement, la densité de nano-particules de diamant après ensemencement à la tournette est supérieure à  $10^{11}$  objets.cm<sup>-2</sup>. Après deux minutes de gravure, nous avons extrait une densité de nano-particules de l'ordre de  $10^8$  objets.cm<sup>-2</sup>. Cela représente une diminution d'un facteur d'au moins 1000 du nombre de particules de diamant par unité de surface. En augmentant le temps de gravure, la densité de nucléation semble décroître de manière exponentielle. A partir d'une durée de quinze minutes, la décroissance de la densité de nano-particules de diamant semble ralentir significativement. La fonction exponentielle approchant la tendance observée ici semble prédire que l'obtention de densité de nano-particules de diamant inférieure à  $10^5$  objets.cm<sup>-2</sup> est difficilement atteignable, même avec des temps de gravure très long. A 20 minutes de gravure, nous mesurons une densité de nano-particules de diamant de  $2,5 \cdot 10^5$  Objets.cm<sup>-2</sup> soit une diminution d'un facteur supérieur à 400000 par rapport au nombre initial de particules par unité de surface. Pour comparaison, avec un procédé de nucléation par BEN sélectif utilisant une couche de SiO<sub>2</sub>, nous avons obtenu une sélectivité d'à peine 8 entre le silicium et l'oxyde de silicium. Le procédé décrit ici est donc bien

meilleur. Selon l'équation (2.1) une densité de nano-particules de  $2,5 \cdot 10^5$  Objets.cm<sup>-2</sup>, implique que la distance moyenne entre deux grains de diamant voisins est de l'ordre de 10µm. Cela signifie que pour des tailles de particules de diamant de 10µm de diamètre, la couche sera en partie coalescée. Cela suggère que les motifs resteront bien définis pour des épaisseurs de films inférieurs à 5 µm.

Sur les substrats de silicium n'ayant pas été recouverts par des nano-particules de diamant, mais ayant subi les mêmes étapes d'expositions aux plasmas ont quant à eux des densités de nucléation résiduelles inférieures à 10<sup>3</sup> objets.cm<sup>-2</sup>. Cette valeur est très proche de la densité résiduelle de nano-particules de diamant obtenue par croissance d'un substrat de silicium poli sans autres traitements particuliers. Cela suggère, que l'exposition au plasma O<sub>2</sub>/Ar a introduit peu de site de nucléation potentiel.

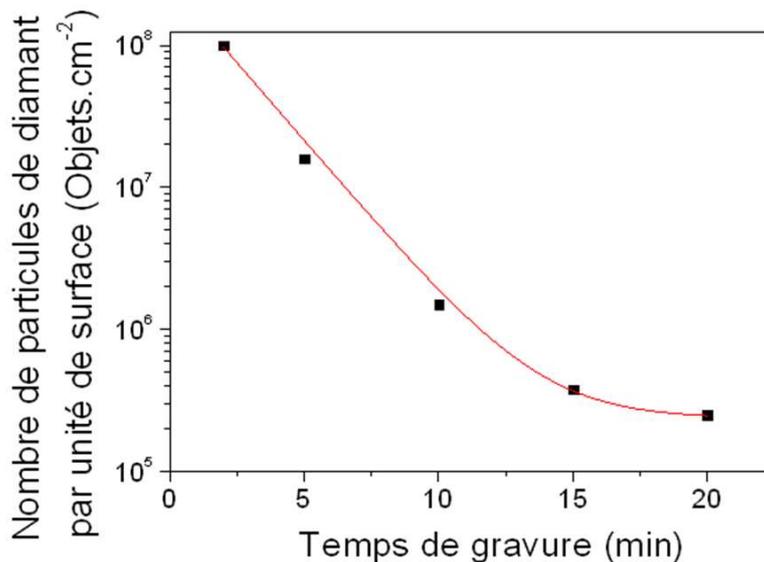


Figure 2.14: Evolution de la densité de nano-particules de diamant à la surface de substrats en silicium en fonction de la durée d'exposition à un plasma RIE O<sub>2</sub>/Ar (1 :1)

Jusqu'à présent, nous avons caractérisé l'efficacité de gravure d'un plasma RIE O<sub>2</sub>/Ar (1 :1) sur des surfaces de silicium n'ayant subi aucune étape de procédés préalables. Or le procédé envisagé et décrit par la figure 2.12, implique des étapes successives de dépôt d'une couche d'aluminium, de photolithographie et de gravure sélective de couche d'aluminium avant de graver les nano-particules sur les zones accessibles. Ces étapes peuvent dégrader la surface du silicium et introduire des sites de nucléation potentiels sur les zones extérieures aux motifs. Après gravure des nano-particules, l'aluminium est entièrement retiré par gravure humide dans une solution à base de soude concentrée. Cette dernière étape peut elle aussi engendrer des défauts à la surface du silicium.

La figure 2.15a présente l'image MEB de motifs en diamant réalisés suivant le procédé décrit ci-dessus. Après gravure sélective des nano-particules de diamant et retrait du masque d'aluminium, la croissance des cristaux de diamant a été effectuée dans le réacteur THOR dans les conditions décrites dans le tableau 2.4 pendant une durée de 10h. Dans ces conditions, l'épaisseur du film de diamant se situe autour de 3µm. Nous pouvons vérifier ici que la résolution des motifs correspond à la résolution

des dessins de masque. D'autre part, la densité de cristaux de diamant résiduelle semble relativement faible. La figure 2.15b montre une zone extérieure aux motifs. Nous pouvons remarquer ici que les cristaux de diamant ont des dimensions quasi-identiques ce qui suggère qu'ils étaient déjà présents avant de démarrer la croissance ou qu'ils se sont formés en même temps durant la synthèse. Sur cet échantillon, nous avons mesuré une densité de cristaux de diamant résiduelle moyenne de  $7,4.10^5 \pm 1,1.10^5$  objets.cm<sup>-2</sup>.

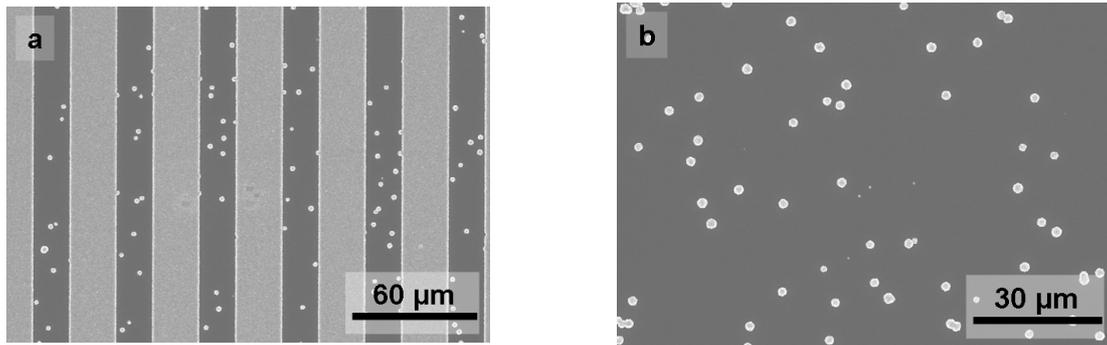


Figure 2.15 : Images MEB d'une surface d'un substrat de silicium traitée suivant le procédé décrit par la figure 2.12 : a) Vue générale de motifs en diamant et b) agrandissement sur une zone en dehors des motifs en diamant

La densité de cristaux de diamant résiduelle mesurée ici est légèrement supérieure à la valeur obtenue sur la courbe de la figure 2.14 après 20 minutes de gravure. Elle reste toutefois dans le même ordre de grandeur.

### 2.2.e Développement d'un procédé de reprise de croissance sélective sur diamant

Dans le cas de développement de transducteurs MEMS en diamant utilisés pour des applications en milieu liquide, il peut être intéressant de pouvoir effectuer des reprises de croissance localisées sur les structures. Cela permettrait, par exemple, l'intégration d'électrodes et de jauges piézorésistives en diamant dopé au bore ou la passivation locale de surfaces conductrices (pistes, diamant conducteur) avec du diamant non dopé.

Nous traiterons donc, dans cette partie, du développement d'un procédé de reprise de croissance sélective de couches de diamant minces. En effet, pour les fonctions visées (électrode, jauges, passivation) il n'est pas nécessaire que ces couches soient épaisses. Nous viserons, typiquement, des épaisseurs comprises entre 200 nm et 1 µm. Des approches basées sur la gravure sélective de couches en diamant synthétisées sur toute la surface du motif peuvent donc être envisagées. Cependant, sans couche d'arrêt, il serait difficile de déterminer à partir de quel moment la gravure devrait être arrêtée. Nous risquerions alors, de sous-graver, ou pire, de sur-graver la couche de diamant, comme illustré sur la figure 2.16a. L'ajout d'une couche d'arrêt déposée localement permettrait d'éviter ce problème (figure 2.16b). Cependant la partie de la couche d'arrêt recouverte par le diamant ne pourrait pas être retirée. Cela peut être problématique, par exemple, dans le cas d'intégration d'électrodes en diamant,

si cette couche est de nature métallique. Des résidus de cette couche d'arrêt pourraient alors interférer avec les performances électrochimiques de l'électrode (réduction de la fenêtre de potentiel, augmentation du courant capacitif...). D'autre part, les propriétés mécaniques des structures seraient affectées par cette couche, en particulier en cas de fortes contraintes qui pourraient engendrer le flambement des poutres après libération. Nous excluons donc toute approche basée sur la gravure sélective de couche en diamant synthétisée sur une autre.

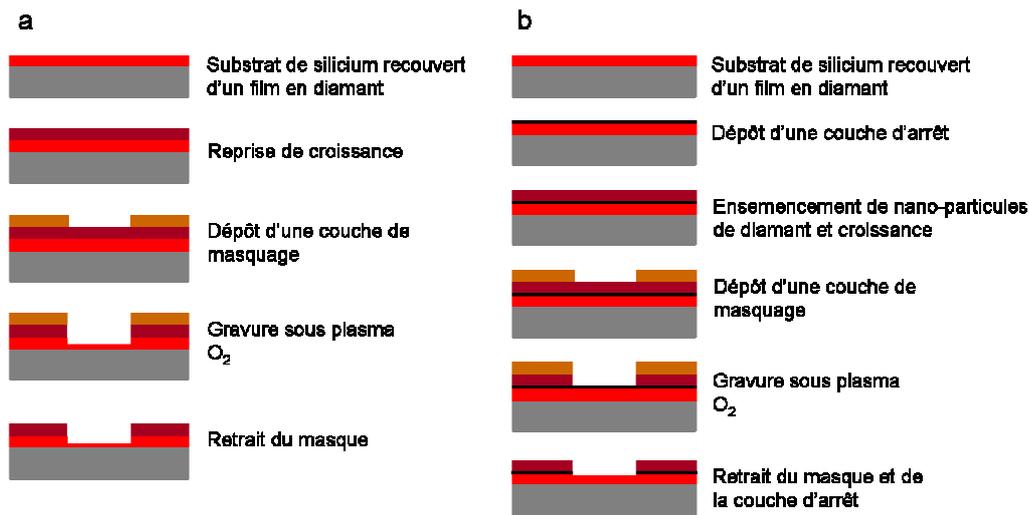


Figure 2.16: Procédés de gravure d'une couche de diamant mince après reprise de croissance de cette dernière sur une couche de diamant initiale : a) illustration de problème de sur-gravure de la couche de diamant et b) utilisation d'une couche d'arrêt pour éviter la sur-gravure de la couche de diamant

Une approche basée sur un masquage localisé des motifs en diamant par un matériau non contaminant pour le réacteur de croissance, résistant au procédé de croissance et développant peu de nucléation spontanée à sa surface nous paraît être plus appropriée. Cette approche est illustrée par un schéma sur la figure 2.17.

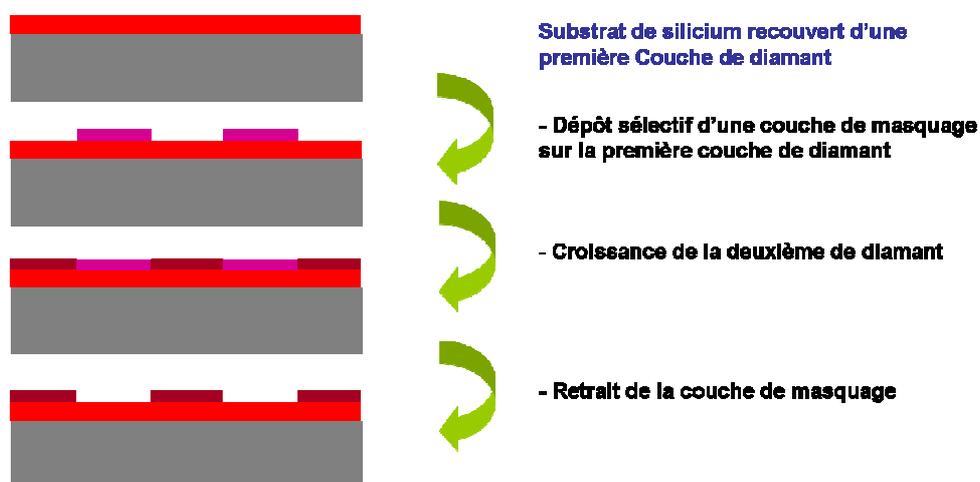


Figure 2.17 : Illustration du procédé de reprise de croissance de couche de diamant par masquage sélectif

Parmi les matériaux non contaminants pour les réacteurs de croissance pouvant être déposés sur des substrats de 4 pouces, le platine, le titane, le chrome et le nitrure de silicium peuvent être utilisés. Nous avons écarté le platine de notre choix car, d'une part, il présente un taux de nucléation élevé à sa surface lorsqu'il est exposé à un plasma  $H_2/CH_4$ . D'autre part, son retrait dans des solutions très corrosives (aqua régia à  $90^\circ C$ ) risquerait de graver, en même temps, d'autres couches métalliques éventuelles, utiles pour le fonctionnement du MEMS. L'utilisation de couches de masquage en nitrure de silicium déposées par procédé PECVD sur un film de diamant, a été testée. Cependant, nous avons observé la formation de fissures dans le matériau au cours du procédé de synthèse, comme le montre la figure 2.18. Le nitrure de silicium déposé par PECVD ne semble donc pas être une bonne option.

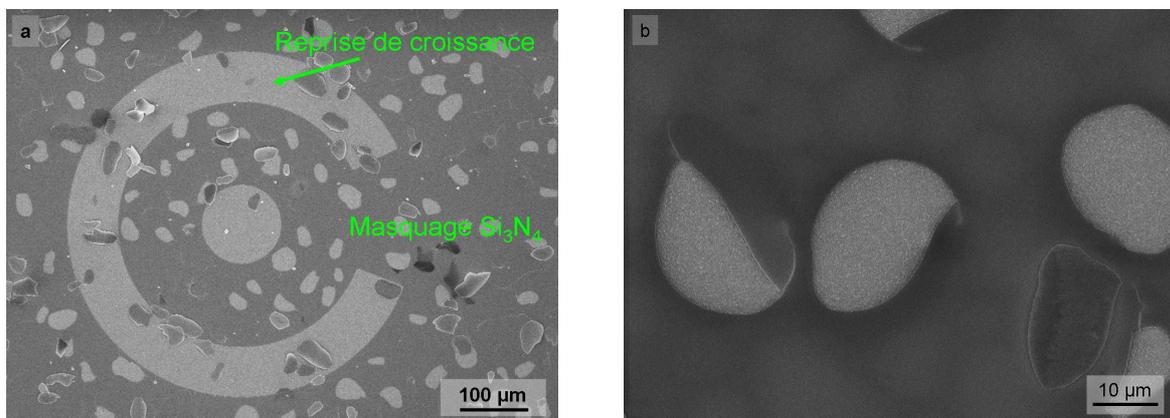


Figure 2.18 : Formations de craquelures dans un film de nitrure de silicium : a) vue d'ensemble d'un motif (électrodes en diamant dopées au bore) et b) agrandissement sur les zones recouvertes de  $Si_3N_4$  (mise en évidence de craquelures se formant au cours de la croissance)

Parmi les choix de matériaux restant nous avons finalement choisi le chrome car il pouvait être aussi bien déposé au LCD que dans la salle blanche de l'ESIEE sur des substrats en silicium de 4 pouces, contrairement au nitrure de silicium. Le titane aurait pu lui aussi être utilisé.

Comme la couche de masquage en chrome sera directement exposée au plasma MPCVD  $H_2/CH_4$ , elle sera soumise à des températures élevées comprises entre  $600^\circ C$  et  $950^\circ C$ . A ces températures des contraintes induites par la différence de dilatation thermique entre le film de diamant et la couche de chrome pourraient générer des craquelures dans la couche de masquage. D'autre part, la surface de chrome exposée aux espèces du plasma pourrait subir éventuellement, des modifications de son état de surface. L'épaisseur de la couche de chrome peut être un paramètre critique concernant la bonne tenue de la couche de masquage en chrome. Nous avons donc cherché à étudier l'influence de l'épaisseur du film de chrome sur sa tenue aux conditions de croissance d'un film de diamant.

La figure 2.19a présente une vue de la surface d'un film de diamant non recouverte de chrome. Les figures 2.19b, c et d présentent les images MEB de la surface de trois couches de chrome d'épaisseur 100nm, 200nm et 300nm, respectivement, déposées sur un film de diamant identique à celui présenté sur la figure 2.19a. Ces trois échantillons ont été exposés, en même temps, à des

conditions de synthèses de film de diamant dans le réacteur SEKI, résumées dans le tableau 2.6, pendant une durée de deux heures.

Tableau 2.6 : Conditions d'exposition de couches de chrome déposées sur un film de diamant à un plasma  $H_2/CH_4$  dans le réacteur THOR

Puissance (kW)	Pression (mbar)	Température (°C)	Taux de $CH_4$ (%)	Flux gazeux (sccm)
4,0	60	830-880	2	200

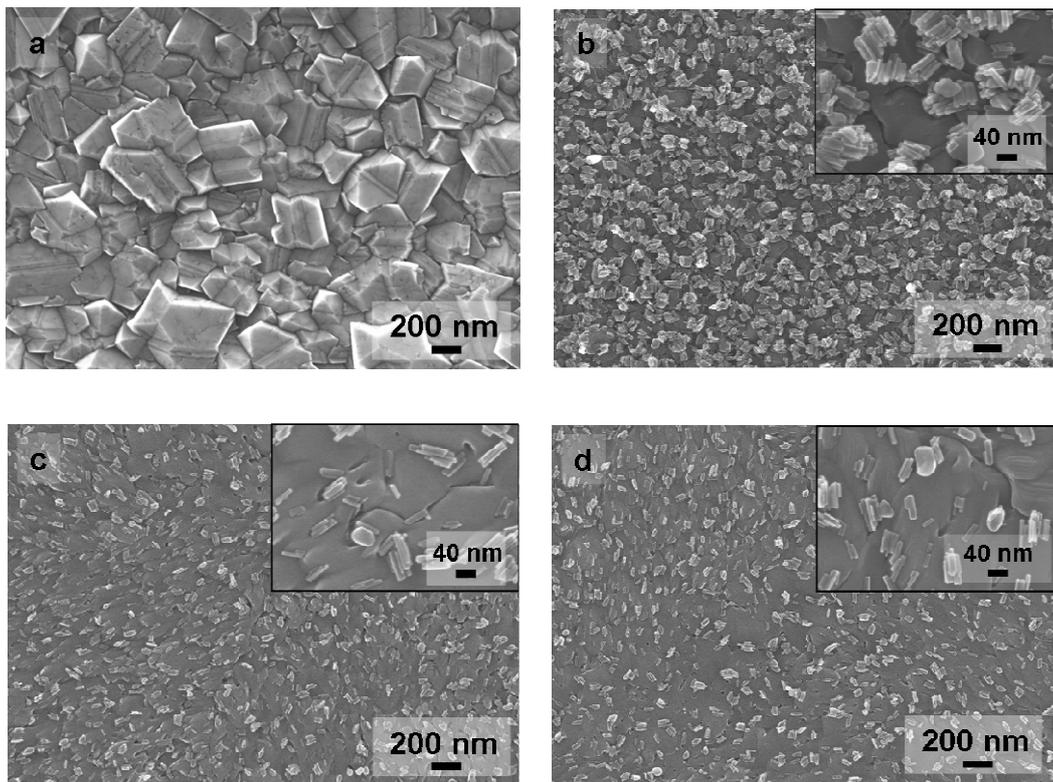


Figure 2.19 : Images MEB de surfaces de diamant (a), de 100nm de chrome déposé sur diamant (b), de 200nm de chrome déposé sur diamant (c) et de 300nm de chrome déposé sur diamant (d), après une croissance dans le réacteur THOR dans les conditions données dans le tableau 2.6

Nous pouvons distinguer à la surface des trois couches de chrome la présence d'objets de dimension de quelques dizaines de nanomètres et qui semblent s'apparenter à des cristaux de carbure de chrome [Haubner1993]. En effet, il est décrit, dans la littérature, qu'à température élevée, typiquement de l'ordre de grandeur de celles qui sont atteintes au cours du procédé MPCVD, et en présence de source de carbone, ce dernier migre dans des métaux tels que le chrome, le titane ou le niobium. A partir d'une certaine durée d'exposition, il peut y avoir saturation de carbone. Il peut alors se former des cristaux de carbure de chrome dans le cas du Cr. Les cristaux observables sur les images MEB insérées sur les figures 2.19b, c et d semblent avoir des dimensions différentes ce qui suggère qu'ils ne sont pas formés en même temps au cours de l'exposition au plasma mais qu'ils apparaissent

de manière continue. Cela est cohérent avec l'hypothèse de formation de cristaux de carbure de chrome.

Les cristaux de carbure de chrome sont décrits comme des sites de nucléation dans des conditions de synthèse de diamant. La quantité de cristaux par unité de surface, observable ici, est visiblement plus grande sur la couche de chrome de 100 nm que sur les couches de 200 nm et 300 nm. Cela implique donc que l'épaisseur de la couche de chrome est critique. Sur les couches de chrome de 200 nm et 300 nm, la densité de cristaux semble être significativement plus faible. Par la suite, nous avons donc intérêt à utiliser des couches de chrome d'épaisseur supérieure à 200 nm pour limiter la formation de carbure de chrome à sa surface. Cependant, nous avons mesuré une densité d'objets non négligeable de  $10^{10}$  objets.cm<sup>-2</sup>, sur des couches chrome supérieures à 200 nm (figures 2.19c et d). En cas de nucléation sur les cristaux de carbure de chrome, en poursuivant la croissance, la densité de cristaux de diamant par unité de surface pourrait donc être très significative. Sur ces figures, nous ne voyons aucuns cristaux de diamant apparent. En revanche, après une croissance de 20 h effectuée sur une couche de chrome de 200 nm déposée sur un film de diamant de 500 nm, nous pouvons constater, cette fois, sur l'image MEB présentée sur la figure 2.20, la présence de cristaux de diamant de dimension de l'ordre de 10  $\mu$ m. Cela confirme qu'à partir d'une certaine durée d'exposition, la nucléation s'amorce sur le film de chrome. Nous devons donc limiter le temps de croissance du film de diamant, et par conséquent, son épaisseur, de manière à éviter la formation de cristaux de diamant. Dans les conditions de croissance utilisées ici (tableau 2.6), un film de diamant est synthétisé à la vitesse de 200-300 nm.h<sup>-1</sup>. Puisque les échantillons présentés sur les figures 2.19 a,b,c et d ont été exposés pendant une durée de deux heures au plasma, nous pouvons en conclure qu'une reprise de croissance sélective d'un film de diamant est possible jusqu'à une épaisseur d'au moins 400 nm sans nucléation sur le masque. Dans de nombreux cas, comme par exemple la croissance de couche de passivation, ou de couche de diamant dopé pour l'intégration de jauges de contraintes ou d'électrodes, cette gamme d'épaisseur est suffisante.

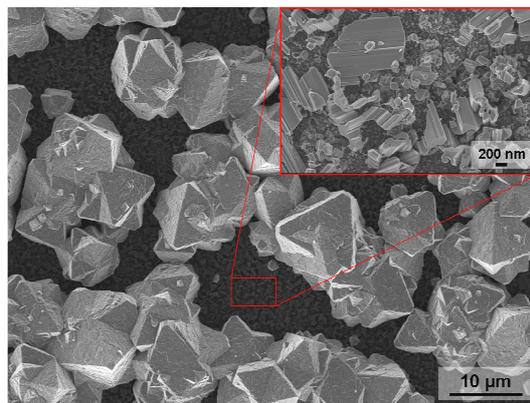


Figure 2.20 : Formation de cristaux de diamant sur un film de chrome déposé sur un film de diamant après 20h d'exposition à un plasma H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

Après l'étape de reprise de croissance, le retrait du masque de chrome est effectué. Cependant, nous nous sommes aperçus que le carbure de chrome formé au cours de la reprise de croissance

rendait la couche de masquage difficilement attaquable dans des solutions de gravure classiques du chrome, à base de Cyantec CR-7s ou de mélanges de types  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2$ . Nous avons, toutefois, réussi à la graver en utilisant des mélanges à base de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $3 \text{ g.L}^{-1}:\text{NaOH}$ ,  $5 \text{ g.L}^{-1}$  (3 :1).

La figure 2.21a présente le motif d'électrodes interdigitées en diamant dopé au bore réalisé sur un film de diamant non dopé en utilisant la méthode décrite par la figure 2.17, en utilisant une couche de chrome de 300nm. Cette dernière a été gravée dans un mélange de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $3 \text{ g.L}^{-1}:\text{NaOH}$ ,  $5 \text{ g.L}^{-1}$  (3 :1). Cette figure nous permet de constater que la résolution des motifs, définie par la photolithographie, est respectée. La figure 2.21b présente l'image MEB d'une zone de reprise de croissance. Nous pouvons reconnaître ici la caractéristique d'un film de diamant poly-cristallin typique sans impuretés apparentes en surface. En revanche, la figure 2.21c, qui présente l'image MEB d'une zone masquée par la couche de chrome, durant la reprise de croissance du diamant montre la présence de nombreux résidus à la surface des cristaux de diamant. Même après une augmentation conséquente du temps de gravure, l'état de surface observé sur la figure 2.21c ne paraît pas évoluer de manière significative.

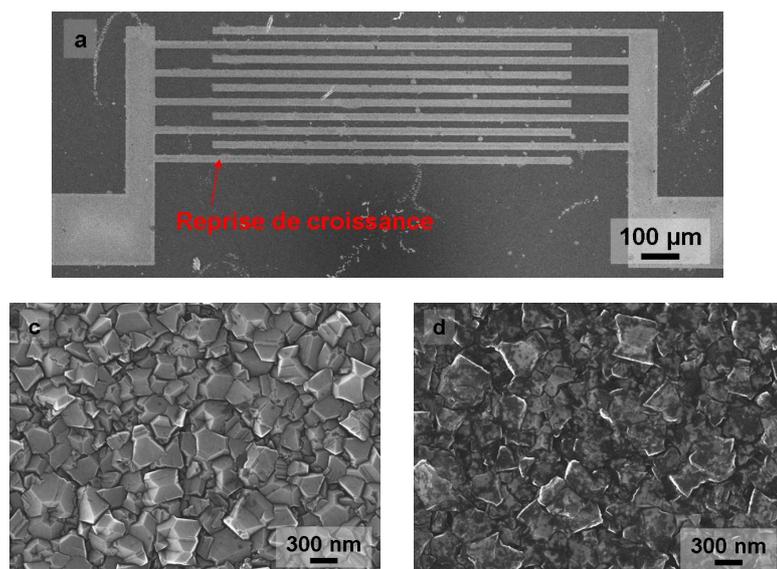


Figure 2.21 : Images MEB de motifs en diamant dopé au bore réalisés sur diamant intrinsèque à partir du procédé décrit par la figure 2.17 : a) vue globale du motif, b) agrandissement sur une zone de reprise de croissance (diamant dopé au bore) et c) agrandissement sur une zone masquée par le chrome après retrait de ce dernier (diamant intrinsèque)

Ces résidus semblent liés à la formation de carbure de chrome pouvant avoir lieu, au cours de la reprise de croissance, à l'interface entre le diamant et le chrome. Un état de surface dépourvu de résidus de couche de masquage semble donc difficile à obtenir dans cette configuration. En effet, la formation de carbure de chrome est inévitable au cours du procédé de reprise de croissance du diamant. La présence de ces résidus peut être très problématique, en particulier, pour des applications électrochimiques ou de bio-fonctionnalisation. Dans ces deux cas, il est nécessaire d'avoir une surface de diamant « propre ». Ces résidus sont donc indésirables. Pour éviter toute carburation du chrome à l'interface avec le film de diamant, une approche pourrait consister à déposer une fine couche d'oxyde

de silicium ou de nitrure de silicium sur le film de diamant avant de déposer la couche de chrome. Après la reprise de croissance sélective du film de diamant, le chrome pourrait être gravé par une solution de  $K_3Fe(CN)_6$ ,  $3g.L^{-1}$  :  $NaOH$ ,  $5g.L^{-1}$  (3 :1). Ensuite une courte étape de trempage dans un bain de HF éliminerait la couche d'oxyde de silicium ou de nitrure de silicium. Cette approche est illustrée sur la figure 2.22.

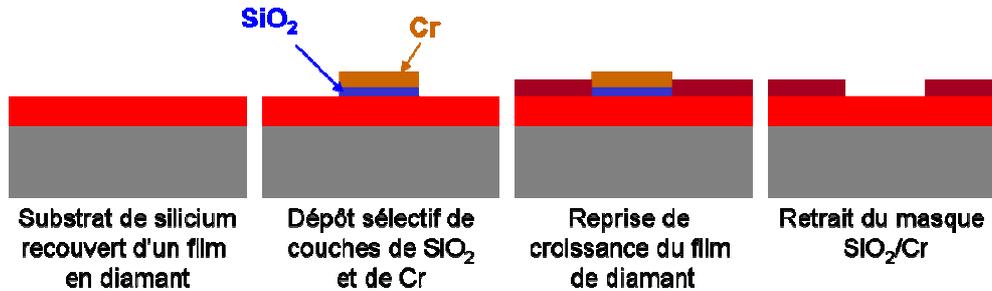


Figure 2.22: Illustration du procédé de reprise de croissance sélective de diamant par l'utilisation d'une couche de masquage  $SiO_2/Cr$

L'image MEB présentée sur la figure 2.22a montre une vue d'ensemble de motifs après une reprise de croissance de diamant intrinsèque sélective sur une couche de diamant dopé au bore. Dans cette situation, le masque utilisé était basé sur un empilement de couches d'oxyde de silicium (120nm) et de chrome (200nm). Nous avons pu vérifier, sur cette figure, que les motifs conservaient, par ailleurs, une définition fidèle aux masques de lithographie. L'observation d'une zone de reprise de croissance nous permet d'avoir un aperçu de la morphologie du film de diamant. Sur la figure 2.22b, nous pouvons vérifier, en effet, que nous avons une morphologie typique d'un film de diamant polycristallin. Enfin, sur la figure 2.22c, qui présente l'image MEB d'une zone masquée par l'empilement de couches  $SiO_2/Cr$ , montre une très faible densité de nucléation résiduelle après reprise de croissance. Les conditions de reprise de croissance utilisées ici étaient les mêmes que celles présentées dans le tableau 2.6. L'épaisseur de la couche de diamant additionnelle est donc comprise entre 400 et 500nm selon notre évaluation.

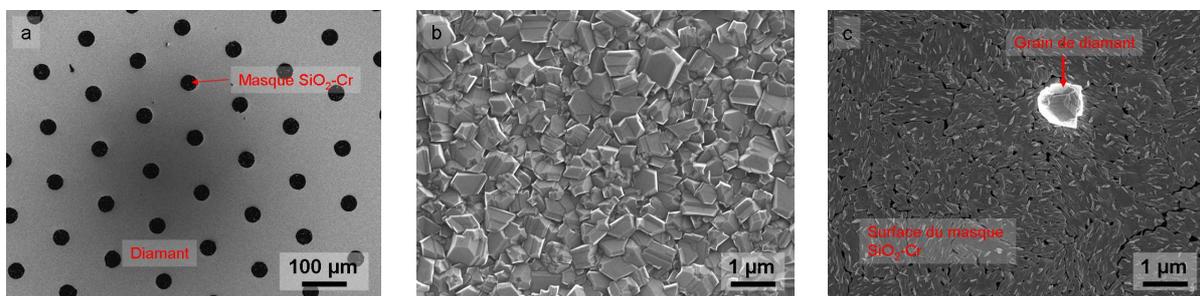


Figure 2.22: Reprise de croissance sélective d'un film de diamant après masquage sélectif par un empilement  $SiO_2-Cr$  : a) Image MEB représentant une vue d'ensemble des motifs, b) image MEB du film de diamant sur une zone de reprise de croissance et c) Image MEB d'une zone masquée après reprise de croissance

La figure 2.23a présente une image MEB réalisée au niveau d'un des motifs circulaire, à la frontière entre une zone masquée et une zone de reprise de croissance, après exposition de

l'échantillon à un bain de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $3 \text{ g.L}^{-1}$  :  $\text{NaOH}$ ,  $5 \text{ g.L}^{-1}$  (3 :1). La zone de reprise de croissance paraît homogène et « propre » comme présentée sur la figure 2.22b. Cependant, sur la zone de masquage, nous pouvons distinguer de nombreuses taches sombres. La figure 2.23b qui présente un agrandissement de cette zone, montre que les zones sombres correspondent à des résidus de couche de masquage non gravés. Sur, les zones claires, en revanche, le diamant semble complètement libéré de la couche de masquage. Toutefois, après un nettoyage dans un bain de HF40% pendant 5 minutes, les figures 2.23c et d montrent visiblement que les couches résiduelles ont été entièrement gravées.

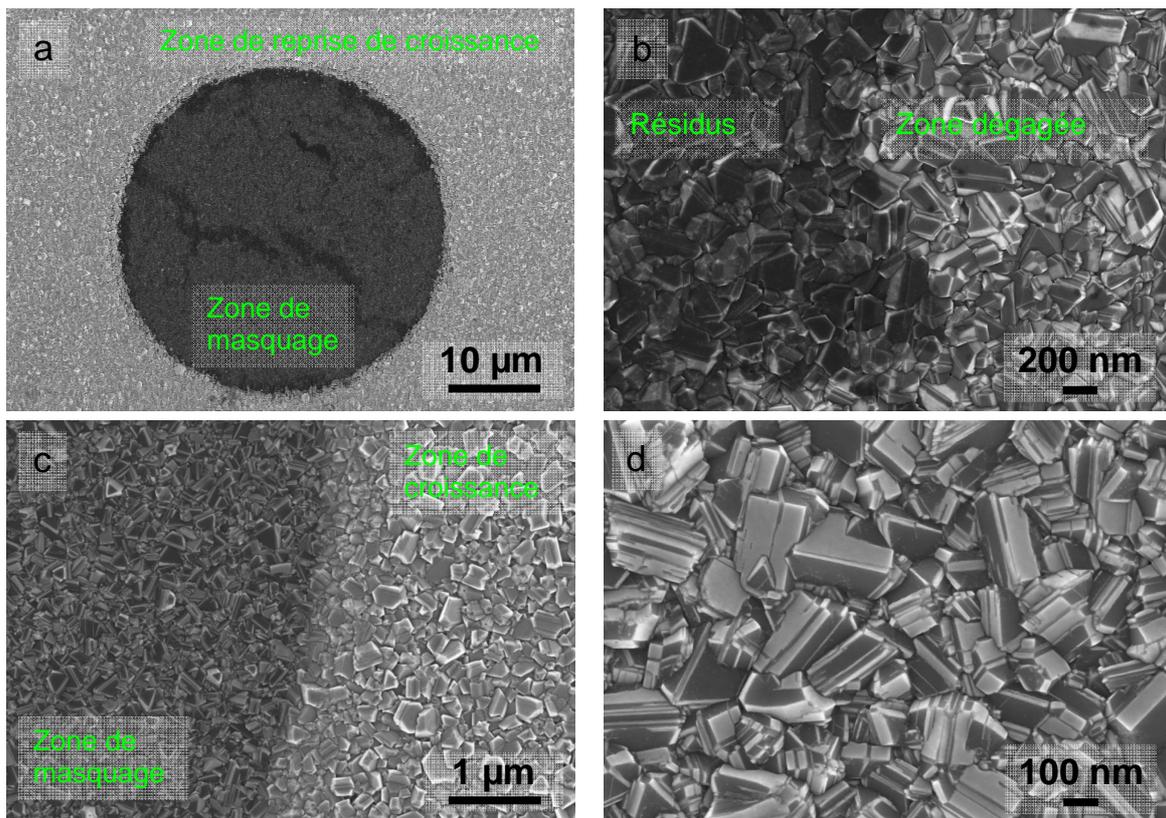


Figure 2.23 : Images MEB réalisées à la frontière entre une zone de masquage et une zone de reprise de croissance (a) puis au niveau de la zone de reprise de croissance (b), après gravure du chrome et après gravure du chrome puis attaque HF40% (c et d).

Nous avons donc mis au point ici un procédé de reprise de croissance sélectif de films de diamant. En marge de notre étude concernant le développement de transducteurs MEMS en diamant, ce procédé a été utilisé pour développer des réseaux de micro-électrodes en diamant dopé au bore, toutes interconnectées et passivées par une couche de diamant intrinsèque. La configuration géométrique de ces réseaux est d'ailleurs présentée sur la figure 2.22a. Ces réseaux de micro-électrodes étaient destinés à un autre laboratoire, le Li2C de l'université de Pierre et Marie Curie (Jussieu). Leurs performances ont été validées par ce dernier, ce qui suggère qu'aucun résidu de couche de masquage n'interférait avec leur comportement électrochimique. Ce procédé nous sera utile par la suite pour pouvoir intégrer des jauges piézorésistives et des électrodes en diamant dopé au bore

sur nos micro-poutres. Enfin il pourra aussi être utilisé pour la croissance localisée de couches de passivation en diamant non dopé.

## **2.3 Développement de jauges piezorésistives en diamant poly-cristallin**

### **2.3.a Etat de l'art sur la piézorésistivité du diamant**

L'effet piezorésistif définit le changement de résistivité d'un matériau lorsque ce dernier est soumis à un champ de contraintes mécaniques. Dans le cas des applications MEMS, cette propriété est souvent exploitée pour traduire les déformations mécaniques des structures en signaux électriques exploitables. Cette méthode de transduction de déformations mécaniques est une voie que nous avons privilégiée pour notre application car elle est envisageable d'un point de vue procédé de fabrication et est compatible avec des applications en milieu liquide.

Depuis les années 50, l'effet piézorésistif a été beaucoup étudié sur les matériaux semi-conducteurs utilisés en microélectronique comme le silicium et le germanium. Cet effet est désormais bien explicité par le modèle des vallées sur silicium monocristallin [Herring1956]. Des facteurs de jauges typiquement compris entre 100 et 150 et autour de -130 peuvent être obtenues dans le cas de piézorésistances en silicium de type p et de type n, respectivement [Smith1954, Conti1973]. Cependant, dans notre cas, l'intégration de piézorésistances en silicium monocristallin sur diamant polycristallin n'est pas envisageable d'un point de vue procédé de fabrication. En effet, l'épitaxie de silicium sur diamant n'est pas réalisable. En revanche, il serait possible de déposer du polysilicium sur les couches en diamant. Cependant, le procédé de dopage du polysilicium par diffusion sous haute température, utilisé à l'ESIEE graphitiserait les couches en diamant. Par ailleurs, l'effet piézo-resistif du silicium polycristallin est significativement dégradé par rapport au silicium monocristallin, du fait de la présence des joints de grains qui agissent comme des pièges pour les porteurs. Typiquement, des facteurs de jauges compris entre 2 et 50 sont reportés dans la littérature pour le polycilicium [French1984,].

Le diamant, en tant que semi-conducteur possède lui aussi un effet piézorésistif. Des calculs théoriques prédisent même un effet piézorésistif supérieur à celui du silicium du fait d'un rapport entre les masses effectives des trous lourds et des trous légers plus élevés dans le cas du diamant [Fang1999]. Par ailleurs, différentes études expérimentales ont reporté des valeurs de facteurs de jauges supérieures à 500 pour le diamant monocristallin, et donc bien supérieures au silicium [Aslam1992, Taher1994, Deguchi1997]. En revanche, dans le cas de films en diamant polycristallin, le rôle des paramètres influents sur l'effet piézo-resistif est plus complexe à déterminer du fait de la désorientation des cristaux et de la présence de joints de grains qui agissent comme des pièges pour les porteurs, comme dans le cas du polysilicium. Les valeurs reportées dans la littérature montrent d'ailleurs des valeurs de facteur de jauge beaucoup plus faibles sur diamant polycristallin que sur diamant monocristallin [Aslam1992, Tang2006, Adamschik2001]. Le rôle des joints de grains dans le transport des porteurs de charges étant toujours mal connu, une compréhension fine du mécanisme de

la piézorésistivité dans le diamant polycristallin n'est pas évidente à obtenir. Toutefois, diverses études ont permis de déterminer l'influence de certains paramètres [Adamschik2001, Boiko1997, Privorotskaya2010, Sahli1998, Tang2006, Werner1998, Yamamoto2007, Wur1995, Wang1997]

En combinant plusieurs valeurs issues d'études différentes, une tendance de l'effet de la résistivité des films de diamant dopés au bore sur le facteur de jauge peut être extraite [Tang2006, Wur1995, Boiko1997, Sahli1998, Dorsch1993, Deguchi1996]. Ainsi la figure 2.24, qui combine un ensemble de valeurs de facteur de jauge reportées dans la littérature, montre que sur une gamme de résistivité comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^2$  Ohm.cm, le facteur de jauge augmente de la même manière que dans le cas du silicium ou du polysilicium. Ceci semble cohérent avec le fait qu'à des résistivités supérieures à 1 Ohm.cm, typiquement, obtenues pour des niveaux de dopage inférieurs à  $10^{20}$  atome de bore.cm<sup>-3</sup>, le film de diamant n'a pas de comportement métallique (énergie d'activation des porteurs nulle) mais un comportement de semi-conducteur. Au-delà de  $10^2$  Ohm.cm, la résistivité du film devient trop élevée pour pouvoir envisager son utilisation en tant que piézorésistance. Le niveau de bruit électronique serait trop important par rapport au signal utile.

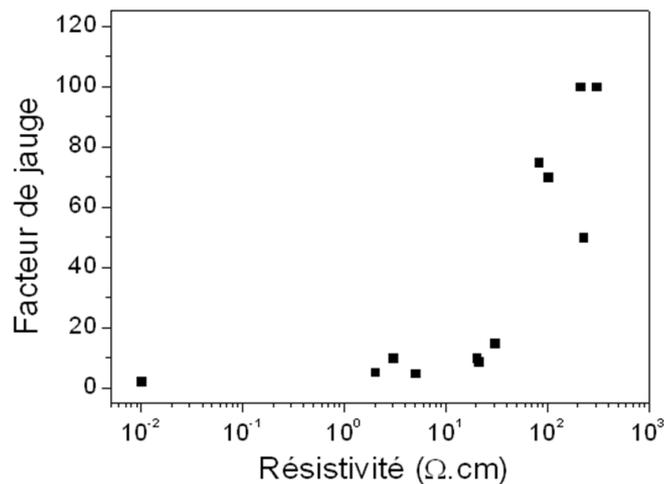


Figure 2.24: Mesures de facteurs de jauge reportées dans la littérature en fonction de la résistivité du film de diamant polycristallin dopés au bore [Boiko1997, Sahli1998, Dorsch1993, Deguchi1996]

Par ailleurs, il a été montré que la taille des cristaux diamant avait une influence significative sur la valeur du facteur de jauge pour des films en diamant polycristallin de résistivité équivalente. Ce dernier semble, en effet, augmenter avec la taille moyenne des cristaux [Tang2006]. D'autre part, des mesures de facteur de jauge intra-grains effectuées sur des films en diamant polycristallin ont permis de retrouver des valeurs proches de celles obtenues sur diamant monocristallin [Adamschik2001]. Cela confirme, par conséquent, que la forte dégradation des propriétés piézorésistives d'un film de diamant polycristallin par rapport au diamant monocristallin, à niveau de dopage équivalent, est liée à la présence des joints de grain ainsi qu'à la désorientation des cristaux.

Par ailleurs, différentes tendances ont été observées quant à la dépendance du facteur de jauge par rapport à la température. En effet, bien qu'une large majorité d'études ai reporté une augmentation

non linéaire et significative du facteur de jauge avec la température [Wang1997, ], d'autres groupes ont observé, à l'inverse, sa diminution [Deguchi1997] ou dans certain cas des variations non monotones. L'origine de ces différences de comportement en fonction de la température reste à ce jour encore indéterminée. Cela met en évidence les lacunes existantes concernant l'interprétation du mécanisme de la piézorésistivités dans les films de diamant polycristallins dopé au bore.

En résumé, nous avons vu que le diamant monocristallin dopé au bore avait un facteur de jauge très élevé et nettement supérieur au silicium monocristallin. A l'inverse, sur des films de diamant polycristallin, différentes études ont mis en évidence des valeurs de facteur de jauge beaucoup plus faibles que dans le cas du diamant monocristallin. Bien que le mécanisme de la piézorésistivité sur diamant polycristallin, et en particulier l'influence des joints de grain ne soit pas complètement explicité, les différentes études semblent montrer qu'il pouvait toutefois être intéressant de travailler sur des films dont la résistivité était comprise entre 10 et 100 Ohm.cm<sup>3</sup>. A ces niveaux de dopage, la transition de comportement métallique des films de diamant n'est pas encore atteinte et ces derniers peuvent typiquement avoir un facteur de jauge compris entre 10 et 100. Par ailleurs, il a été montré que l'augmentation de la taille des cristaux de diamant dans un film polycristallin permettait d'améliorer significativement le facteur de jauge. Contrairement à de nombreuses études, où les films en diamant polycristallin dopé caractérisés étaient synthétisés directement sur un substrat isolant à partir de nano-particules préalablement déposées, nous synthétiserons, dans cette étude, nos jauges en effectuant des reprises de croissance sur des films de diamant non dopés de quelques micromètres d'épaisseur. Ainsi, la reprise de croissance s'effectuera sur des grains relativement gros.

L'utilisation du diamant polycristallin dopé au bore, en tant que jauge de contraintes piézorésistive peut s'avérer être avantageuse pour nos applications. En effet, d'une part, d'un point de vu procédé de fabrication, il semble plus simple d'effectuer une reprise de croissance de diamant dopé au bore directement sur un film de diamant existant que de déposer un matériau de nature différente tel que du polysilicium, un polymère conducteur ou du DLC (Diamond Like Carbon). En effet, par exemple, le procédé de dopage du polysilicium risquerait d'être dommageable pour la couche de diamant. Par ailleurs, l'utilisation d'un polymère conducteur ou d'un matériau carboné avec beaucoup de phase sp<sup>2</sup> tel que le DLC exclurait certains traitements chimiques ainsi que tout traitement de surface des poutres par des plasmas hydrogène qui seront pourtant indispensables, par la suite, pour la fonctionnalisation de la surface des poutres.

Par ailleurs, nous savons qu'à condition de doper les couches en diamant polycristallin de manière optimale, il est possible d'atteindre des facteurs de jauge comparables à ceux du polysilicium dopé au bore.

## 2.3.b Fabrication de dispositifs pour la caractérisation de jauges piézorésistives en diamant

### 2.3.b.i Description de l'approche utilisée

Dans la littérature, différentes approches de mesures de facteur de jauge ont été décrites. Les dispositifs décrits peuvent consister en des substrats piézorésistifs fixés par de la colle epoxy à la base d'une macro-poutre. Cette dernière est alors fléchiée par une force connue tandis que la variation de la résistivité du film piézorésistif est mesurée. D'autres approches utilisent des substrats rectangulaires isolants sur lesquels est déposée une couche piézorésistive. Ce substrat est déformé en appliquant une force ponctuelle en son centre et deux forces ponctuelles opposées à ses extrémités. Enfin, des jauges peuvent être directement intégrées sur des microstructures suspendues telles que des poutres, des ponts ou des membranes.

Dans notre cas, nous avons choisi d'intégrer des jauges piézorésistives sur des membranes en diamant non dopé en utilisant le procédé de reprise de croissance sélective décrit par la figure 2.22. Cette méthode de caractérisation nous paraît en effet très appropriée pour plusieurs raisons. D'une part, le procédé d'intégration des jauges piézorésistives sera identique à celui que nous utiliserons sur des micro-poutres. D'autre part, le banc de caractérisation sera simple à mettre en place puisqu'il consistera à appliquer un différentiel de pression facilement mesurable entre les deux faces des membranes. Par ailleurs, puisque le facteur de jauge semble augmenter avec la taille des grains de diamant, il paraît avantageux de synthétiser directement les jauges piézorésistives à partir d'un film de diamant non dopé et épais de quelques micromètres. Cette approche nous paraît donc être la plus réaliste par rapport à notre application finale et relativement simple à implémenter étant donné que nous disposons de tous les outils nécessaires à la réalisation de tels dispositifs.

La mesure du facteur de jauge d'une piézorésistance intégrée aux membranes consistera tout d'abord à mesurer la variation de résistance en fonction de plusieurs différentiels de pression. Pour des flambements faibles, les déformations relatives radiales et tangentielles à la surface de la membrane varient linéairement avec le différentiel de pression  $\Delta P$  appliqué. Elles sont décrites par les équations (2.2) et (2.3), respectivement. Dans ces équations,  $\varepsilon_r$  et  $\varepsilon_t$  représentent les déformations radiale et transversale en un point de la membrane respectivement,  $\nu$  et  $E$ , le coefficient de Poisson et le module d'Young du film de diamant,  $e$  et  $r$  sont l'épaisseur et le rayon de la membrane, respectivement, et  $x$  la distance normalisée d'un point sur la membrane par rapport à son centre.

$$\varepsilon_r(x) = \frac{3(1-\nu^2)r^2}{8Ee^2}(1-3x^2)\Delta P \quad (2.2)$$

$$\varepsilon_t(x) = \frac{3(1-\nu^2)r^2}{8Ee^2}(1-x^2)\Delta P \quad (2.3)$$

Une piézorésistance intégrée sur la membrane sera affectée par les deux composantes de la déformation comme l'exprime l'équation (2.4) où  $R$  est la valeur de la résistance de la jauge et  $G_r$  et  $G_t$  représentent le facteur de jauge longitudinal et transversal, respectivement.

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right) = \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_r + \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_t = G_r \varepsilon_r + G_t \varepsilon_t \quad (2.4)$$

En combinant les équations (2.2), (2.3) et (2.4), nous obtenons finalement la relation définie par l'équation (2.5) entre la variation relative de résistance et le différentiel de pression appliqué.

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right) = \frac{3(1-\nu^2)r^2}{8Ee^2} [(G_r + G_t) - (3G_r + G_t)x^2] \Delta P \quad (2.5)$$

En considérant que la piézorésistance est placée au niveau de l'encastrement de la membrane, c'est-à-dire à  $x=1$ , alors l'équation (2.5) se simplifie de la manière suivante (2.6) :

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right) = -\frac{3(1-\nu^2)r^2}{4Ee^2} G_r \Delta P \quad (2.6)$$

L'équation (2.6) montre donc, qu'en plaçant les jauges de contraintes à l'encastrement des membranes, alors la variation relative de résistance des jauges ne dépend plus du facteur de jauge transversal. Nous caractériserons donc ici, le facteur de jauge radial. C'est d'ailleurs cette grandeur qui nous intéresse, car une fois intégrées sur des micro-poutres, les jauges seront sensibles à leur flexion (contraintes longitudinales).

### 2.3.b.ii Procédé de fabrication des dispositifs

Les membranes à jauges piézorésistives ont été fabriquées en se basant sur le procédé décrit par la figure 2.25. Un film de diamant non dopé est tout d'abord synthétisé. Puis une croissance sélective des jauges en diamant dopé est effectuée en exploitant le procédé de reprise de croissance décrit dans la partie 2.2.e. Après la croissance des jauges, la couche de masquage  $\text{SiO}_2/\text{Cr}$  est retirée, puis le substrat est plongé dans un bain bouillant d'acide sulfurique pur à 98% et saturé en nitrate de potassium. Cette étape permet d'oxyder la surface du diamant afin d'éliminer les terminaisons hydrogène responsables de sa conductivité surfacique. Après cela, des couches de chrome et d'or sont successivement déposées puis micro-structurées par photolithographie et gravure sélective. Le chrome utilisé ici permet d'assurer, à la fois, une bonne adhésion de la couche d'or et un contact ohmique stable avec le film de diamant dopé au bore via la couche de carbure de chrome qui se forme à l'interface. Enfin les membranes sont libérées par gravure DRIE sélective par la face arrière du substrat.

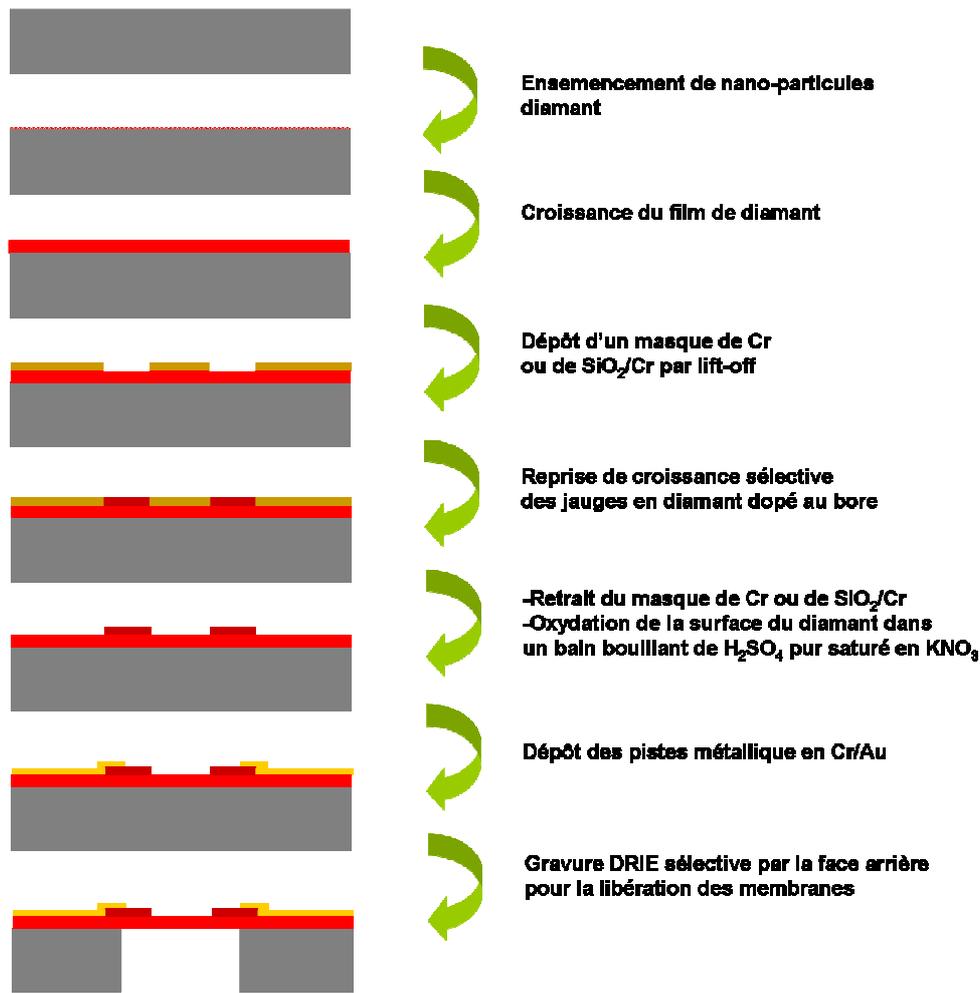


Figure 2.25 : Illustration du procédé de fabrication de membrane en diamant intrinsèque intégrant des jauges piézorésistives en diamant dopé au bore

### 2.3.b.iii Réalisations des membranes et présentation du dispositif de mesure

Nous avons évoqué précédemment, que dans le cas de matériaux polycristallins, de nombreux paramètres pouvaient influencer sur le facteur de jauge. Ces paramètres concernent principalement l'orientation des grains, leur taille, le niveau de dopage et le rapport  $sp^2/sp^3$ . A l'énoncé de ces paramètres, nous comprenons que l'optimisation de la sensibilité des jauges piezorésistives en diamant ne sera pas immédiate. Dans notre cas, les jauges piézorésistives seront synthétisées par une reprise de croissance. La taille des grains de diamant sera donc déterminée par l'épaisseur de la couche de diamant préalablement synthétisée et qui restera constante dans cette étude. D'autre part, nous ne contrôlerons pas la texturation du film. Nous travaillerons donc sur des films dont l'orientation des cristaux sera définie par la croissance du film non dopé. En revanche, nous nous intéresserons à l'influence du dopage. Cependant, les réacteurs à notre disposition pour synthétiser des films en diamant dopé au bore, BAOBAB et SEKI, sont principalement dédiés pour des croissances d'électrodes à fort niveau de dopage. La quantité de bore résiduelle dans leur enceinte sera par

conséquent très importante et un film de diamant synthétisé dans ces réacteurs sans injection de TMB, aura une quantité de bore incorporé par unité de volume supérieure à  $10^{19}$  atomes.cm<sup>-3</sup>. D'après l'état de l'art, cela n'est pas favorable à l'obtention d'un facteur de jauge élevé. Un moyen pour réduire et contrôler la quantité de bore incorporé dans les films consiste à injecter quelques ppm d'oxygène dans la phase gazeuse au cours de la synthèse. Cette solution pourra être testée dans le réacteur BAOBAB qui est connecté à une ligne d'oxygène. Le réacteur SEKI ne dispose pas, pour le moment, de ligne d'oxygène opérationnelle, ce qui implique que la quantité de bore minimale incorporable dans les films sera déterminée par la concentration de bore résiduel dans l'enceinte. Au moment de l'étude, une analyse SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) d'un échantillon synthétisé dans ce réacteur sans injection de bore a déterminé une concentration de bore de  $2.10^{19}$  atomes.cm<sup>-3</sup> dans le film de diamant. Nous ne pourrons donc pas, pour le moment, synthétiser de films de diamant à des niveaux de dopage inférieurs à cette valeur dans le réacteur SEKI. Ce niveau de dopage est toutefois inférieur au niveau de dopage de transition de comportement métallique du diamant et sera par conséquent intéressant à étudier.

Le réacteur BAOBAB peut, en revanche, être nettoyé par sablage de manière à éliminer le bore résiduel et possède une ligne d'oxygène qui rend possible le contrôle de l'efficacité d'incorporation du bore dans les films de diamant. Après sablage du réacteur, nous avons étudié 4 conditions de croissance permettant d'élaborer des films en diamant polycristallin à différents ordres de grandeur de niveau de dopage. Ces conditions sont présentées dans le tableau 2.6. Dans ce tableau figure aussi la concentration d'atomes de bore incorporée dans les films pour chaque condition de croissance ainsi que la valeur des résistivités associées. Les mesures de concentrations d'atomes de bore dans les films de diamant ont été mesurées par analyse SIMS.

Tableau 2.6: Conditions de croissance des différentes couches piézorésistives réalisées dans le réacteur BAOBAB

Puissance (kW)	Pression (mbar)	Flux H <sub>2</sub> (sccm)	Flux CH <sub>4</sub> (sccm)	Flux TMB (2000ppm dans H <sub>2</sub> ) (sccm)	Flux O <sub>2</sub> (sccm)	[B] At.cm <sup>-3</sup>	Résistivité (Ohm.cm)
1,5	30	100	0,88	0,1	0,2	$3.10^{17}$	--
1,5	30	100	0,88	0,1	0	$4,5.10^{18}$	4500
1,5	30	100	0,88	5	0	$5.10^{20}$	0,85
1,5	30	100	0,22	12	0	$2.10^{21}$	0,01

Dans le réacteur BAOBAB, nous pourrons donc synthétiser des piézorésistances en diamant dont la concentration en bore incorporée aura été préalablement calibrée par analyse SIMS en fonction des conditions de synthèse. Les mesures de facteur de jauge associées aux valeurs de concentration de bore incorporé, pourront être, par la suite, comparées aux données de l'état de l'art.

Dans le réacteur SEKI, la synthèse de films faiblement dopés au bore est pour le moment impossible à réaliser. Nous synthétiserons donc des jauges piézorésistives en diamant dans deux conditions de croissance : dans des conditions de synthèse d'électrodes en diamant fortement dopées

( $2 \cdot 10^{21}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$ ) et dans les mêmes conditions sans injection de bore ( $2 \cdot 10^{19}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$ ). Ces conditions de croissance sont résumées dans le tableau 2.7. Dans ce tableau sont aussi mentionnées, les résistivités des films, déterminées par mesure 4-pointes, associées à leurs conditions de croissance.

Tableau 2.7: Conditions de croissance des différentes couches piézorésistives réalisées dans le réacteur SEKI

Puissance (kW)	Pression (mbar)	Flux H <sub>2</sub> (sccm)	Flux CH <sub>4</sub> (sccm)	Flux TMB (2000ppm dans H <sub>2</sub> ) (sccm)	[B] At. $\text{cm}^{-3}$	Résistivité (Ohm.cm)
4	30	800	8	0	$2 \cdot 10^{19}$	234
4	30	800	8	36	$2 \cdot 10^{21}$	0,5

A partir de ces différentes conditions d'élaboration de films en diamant polycristallin dopé au bore résumées dans les tableaux 2.6 et 2.7, nous aurons donc la possibilité de caractériser le facteur de jauge du diamant polycristallin en fonction de 5 ordre de grandeur de niveau de dopage :  $10^{17}$ ,  $10^{18}$ ,  $10^{19}$ ,  $10^{20}$  et  $10^{21}$  at. $\text{cm}^{-3}$ .

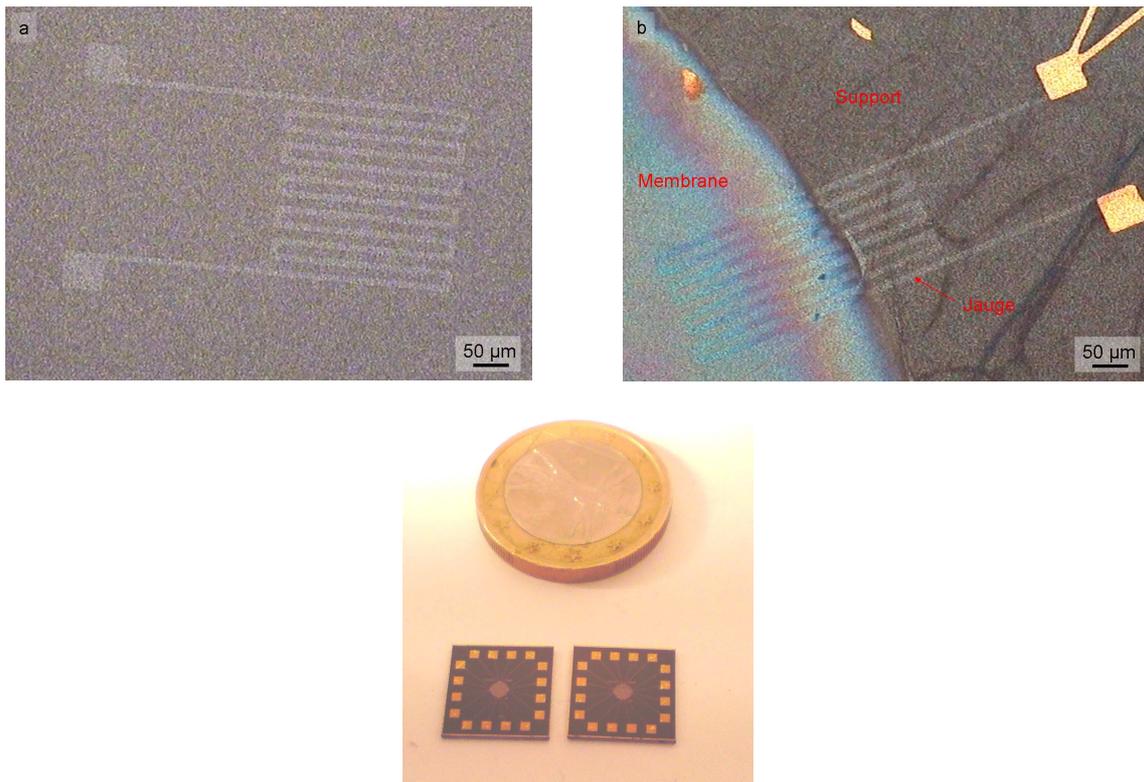


Figure 2.26 : a) Photographie de membranes en diamant pour la caractérisation du facteur de jauge de piézorésistances en diamant dopé au bore et b) Image optique d'une jauge en diamant dopé au bore intégrée sur une membrane en diamant intrinsèque

Des images optiques de piézorésistances réalisées avant et après l'étape de libération des membranes sont présentées sur la figure 2.26a et b, respectivement. Nous avons fait en sorte que les jauges aient une épaisseur comprise entre 200 et 300 nm en adaptant la durée de leur synthèse par rapport aux conditions de croissance utilisées. Nous pouvons vérifier ici que la résolution des motifs

est conforme aux résolutions attendues par photolithographie. Les jauges présentées ici seront sensibles à la contrainte radiale induite par un différentiel de pression entre les deux faces de la membrane. Une photographie des membranes réalisées est présentée sur la figure 2.26c.

Des membranes en diamant non dopé, intégrant des jauges piézorésistives ont pu être fabriquées avec succès. Sur différentes membranes, des jauges synthétisées sous différentes conditions nous permettront de vérifier l'influence du niveau de dopage par rapport aux données de la littérature.

### 2.3.c Mesures des facteurs de jauges

Pour caractériser les jauges piézorésistives intégrées sur les membranes, ces dernières ont été montées sur le dispositif présenté sur la figure 2.27 et qui permet d'appliquer un différentiel de pression entre les deux faces de la membrane.

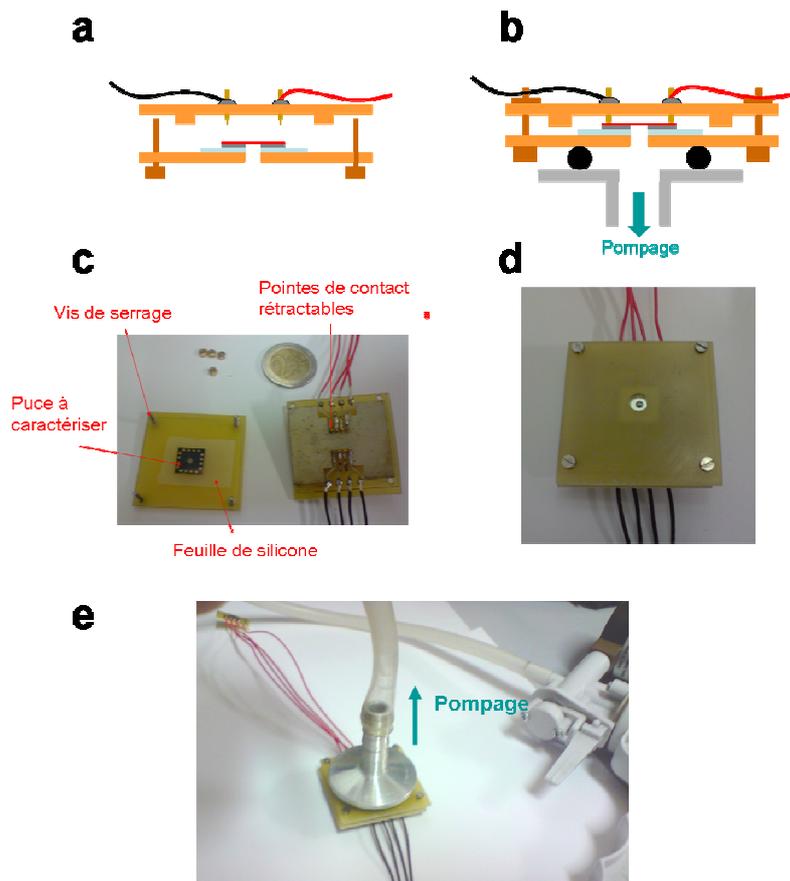


Figure 2.27 : Dispositif de mesure de facteur de jauge : a) et b) schémas de principe : la membrane est montée sur une feuille de silicone trouée en son centre et posée sur un support époxy (a). Un deuxième support époxy est utilisé pour la prise de contact avec des pointes rétractables. Le tout est fixé à l'aide de 4 vis (b). Le pompage est effectué à l'arrière du premier support époxy pour l'application d'un différentiel de pression entre les deux faces de la membrane, c) photographie du support démonté, d) photographie du même dispositif après montage de la membrane et e) photographie du système de pompage manuel

Au cours des mesures, des différentiels de pression compris entre 0 et 80 kPa ont été appliqués entre les deux faces de la membrane en utilisant un système de pompage manuel présenté sur la figure 2.27e. Ce dernier est muni d'un manomètre pour mesurer le différentiel de pression entre les deux faces de la membrane. Afin de s'affranchir des phénomènes de pré-contraintes qui déforment la structure au repos, nous ne considérerons que les points de mesure obtenus entre 30 et 80 kPa.

Au cours de ces mesures, les membranes contenant les piézorésistances réalisées dans les réacteurs BAOBAB et SEKI à des niveaux de dopage de  $4,5 \cdot 10^{18}$  atomes de bore. $\text{cm}^{-3}$  et à  $2 \cdot 10^{19}$  atomes de bore. $\text{cm}^{-3}$ , respectivement, n'ont malheureusement pas tenu la différence de pression appliquée et se sont percées. Nous n'avons donc pas pu extraire leur facteur de jauge. Par ailleurs les piézorésistances dopées à  $3 \cdot 10^{17}$  atomes de bore. $\text{cm}^{-3}$  se sont avérées trop résistives pour pouvoir être caractérisées. En revanche, nous avons pu caractériser les piézorésistances dopées à  $5 \cdot 10^{20}$  et  $2 \cdot 10^{21}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$  synthétisées dans le réacteur BAOBAB et à  $2 \cdot 10^{21}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$  synthétisées dans le réacteur SEKI. La figure 2.28 présente la variation relative des résistances des jauges intégrées sur les différentes membranes caractérisées en fonction du différentiel de pression appliqué. Nous pouvons vérifier ici que dans chaque cas, une tendance linéaire est obtenue comme attendu théoriquement (équation (2.6)).

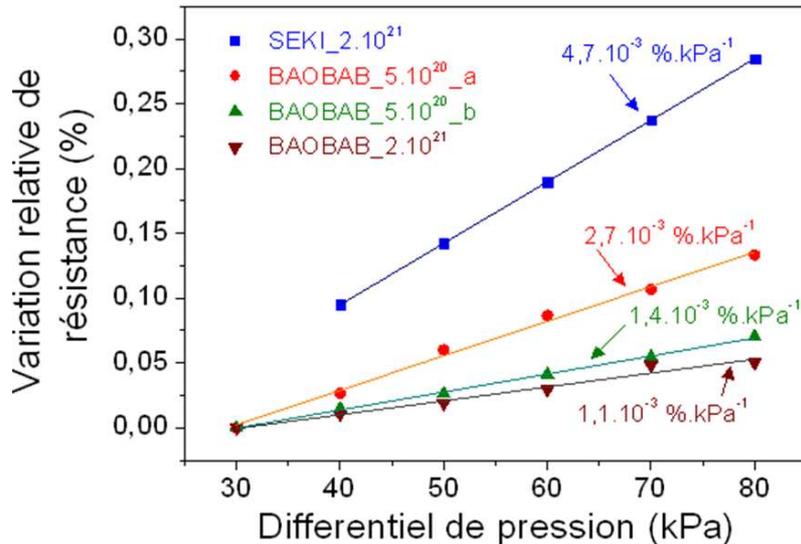


Figure 2.28 : Mesures des facteurs de jauges

A partir des valeurs des pentes approchant la tendance des points de mesures obtenus, le facteur de jauge de chaque film peut être extrait à partir de l'équation (2.6). Pour pouvoir exploiter cette équation, il était nécessaire de connaître précisément l'épaisseur des membranes en diamant. Nous les avons mesurées par imagerie MEB effectuée au niveau de la tranche des échantillons. Elles sont reportées dans le tableau 2.7, avec les valeurs de résistivité, de résistances des piézorésistances caractérisées et des pentes qui leur sont associées. En utilisant la valeur des pentes et des épaisseurs  $e$

mesurées, ainsi que le rayon  $r$  des membranes (1 mm) et le coefficient de Poisson du diamant (0,1), les facteurs de jauge ont pu être extraits en exploitant la formule (2.6).

Tableau 2.7 : Mesures des épaisseurs des membranes, des résistivités, des résistances des jauges et des facteurs de jauges associés

Echantillon	BAOBAB_2e21	BAOBAB_5e20a	BAOBAB_5e20b	SEKI_2e21
Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	1,35	2,96	1,93	1,03
Résistivité ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	0,01	0,85	--	0,5
Résistance ( $\Omega$ )	478	12212	15005	4210
Pente ( $\% \cdot \text{kPa}^{-1}$ )	0,0011	0,0014	0,0027	0,0047
Facteur de jauge $G_f$	2,8	17,7	14,1	7,0

Dans tous les cas, nous avons mesuré des valeurs de facteur de jauges faibles qui semblent en accord avec les valeurs qui ont été reportées dans la littérature au regard des niveaux de dopage utilisés. Nous avons, en effet, caractérisé des films de diamant hautement dopés au bore et qui ont un comportement métallique. Par conséquent, la variation de résistance observée est en grande partie induite par une variation de la géométrie des jauges plutôt que par des effets purement piézorésistifs (inversion de populations entre les trous lourds et les trous légers). La contribution d'un changement de résistivité induit par les contraintes est en effet amoindrie par le fait qu'à ces niveaux de dopage, l'énergie d'activation des porteurs est quasiment nulle (chevauchement des bandes de valence avec la bande de dopant). Nous observons toutefois une amélioration du facteur de jauge lorsque les films sont dopés à une concentration de  $5 \cdot 10^{20}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$  au lieu de  $2 \cdot 10^{21}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$ . A  $5 \cdot 10^{20}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$  nous obtenons des facteurs de jauge 3 à 5 fois supérieurs à ceux de jauges métalliques. En revanche, les valeurs obtenues restent bien inférieures aux valeurs de facteurs de jauges en polysilicium dopé au bore (2 à 4 fois inférieures). D'après les tendances reportées dans la littérature et vérifiées ici, il semblerait intéressant d'approfondir l'étude de la piezoresistivité à des niveaux de dopage situés entre  $5 \cdot 10^{18}$  et  $10^{19}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$  afin d'obtenir des facteurs de jauge équivalents voir supérieurs à ceux du polysilicium à température ambiante. Dans le réacteur SEKI, en synthétisant des films sans injecter de TMB, la concentration de bore incorporée se situe autour de  $2 \cdot 10^{19}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$ . Le facteur de jauge devrait être donc supérieur à ceux mesurés ici. Par la suite, lorsque la ligne d'oxygène sera opérationnelle sur ce réacteur, il devrait être possible de diminuer et de mieux contrôler le niveau de dopage dans ce réacteur, en injectant une faible proportion d'oxygène dans la phase gazeuse, pour permettre la synthèse de jauges piézorésistives sensibles sur des substrats de 4 pouces. Malheureusement, cette ligne n'a pas été opérationnelle avant la fin de ces travaux pour permettre la calibration des niveaux de dopage avec injection d'oxygène dans la phase gazeuse.

## **2.4 Descriptions des structures réalisées**

Les techniques de micro-structuration du diamant que nous avons développées et décrites dans la partie 2.2 nous permettent de réaliser des MEMS en diamant selon de nombreuses configurations possibles. Dans cette partie, nous traiterons de la fabrication, par les procédés décrits, des structures en diamant qui seront utilisées par la suite. Trois familles de structures seront réalisées. La première sera dédiée à la caractérisation mécanique des films de diamant MPCVD réalisés dans les réacteurs du LCD. En parallèle, elle nous permettra de tester les procédés de croissance directe de structures en diamant dans des moules de silicium préalablement microstructurés et de mettre en évidence les points à optimiser. La deuxième famille de structures, dite poutres de première génération, sera dédiée à la caractérisation de dispositifs d'actionnement de micro-poutres en diamant ainsi que de lecture de leurs oscillations par des jauges de contrainte. Enfin, la troisième famille de poutres, dite poutres de deuxième génération, a été conçue pour des applications de transduction bio-chimiques. Elles intégreront des jauges piézorésistives en diamant qui pourront permettre l'acquisition de leurs oscillations à partir d'une carte électronique, ainsi que des pistes métalliques permettant leur actionnement par force de Laplace. Par ailleurs des électrodes en diamant seront intégrées sur ces poutres afin de permettre leur fonctionnalisation de manière électrochimique et le couplage des méthodes de détection électrochimiques avec celles exploitant les propriétés de résonance des poutres.

### **2.4.a Structures pour la caractérisation mécanique du matériau**

Ces structures seront initialement utilisées pour optimiser les procédés de croissance directe de motifs en diamant (par BEN ou par ensemencement de particules de diamant). Elles comporteront donc une large gamme de motifs dont la résolution minimale est de 5  $\mu\text{m}$ . Parmi ces motifs, des réseaux de poutres à longueurs variables, seront utilisés, par la suite, pour la mesure du module d'Young de différentes qualités de films en diamant polycristallin synthétisés sous diverses conditions.

La fabrication de ces structures sera effectuée sur de petites surfaces en utilisant le procédé de BEN sélectif décrit dans la partie 2.2.c, ou sur des substrats de 4 pouces en appliquant le procédé d'ensemencement sélectif de nano-particules de diamant sur un substrat en silicium micro-structuré, comme illustré sur la figure 2.12. La libération des structures pourra être effectuée par gravure du silicium par la face avant dans une solution de KOH 30% chauffée à 70°C ou par gravure RIE SF<sub>6</sub> (100%). Dans les deux cas, le diamant pourra être utilisé en tant que couche de masquage pour graver le silicium. Ce procédé est donc très simple puisqu'un seul niveau de masque est nécessaire.

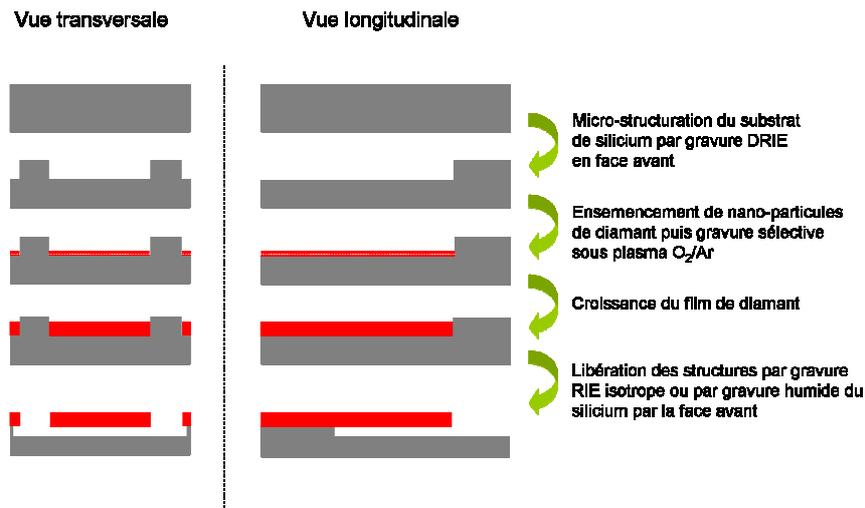


Figure 2.29 : Illustration du procédé de fabrication des premières structures de test en diamant

Suivant ce procédé de fabrication, le substrat en silicium sera gravé par la face avant jusqu'à libération complète des structures. Il en découle que la sur-gravure sous l'encastrement des structures est inévitable et difficilement contrôlable.

L'utilisation de ce premier jeu de masque nous a permis de comparer les procédés de micro-structuration de films de diamant dans des moules de silicium, par BEN sélectif et par ensemencement et gravure sélective de nano-particules de diamant. Les figures 2.30a et b présentent les images MEB de réseaux de poutres réalisées par BEN sélectif et par ensemencement et gravure sélective de nano-particules de diamant, respectivement. Elles ont été réalisées sur des substrats en silicium préalablement préparés selon le procédé décrit par la figure 2.4. Leur libération a été effectuée par gravure RIE du silicium par la face avant en se servant du film de diamant comme masque.

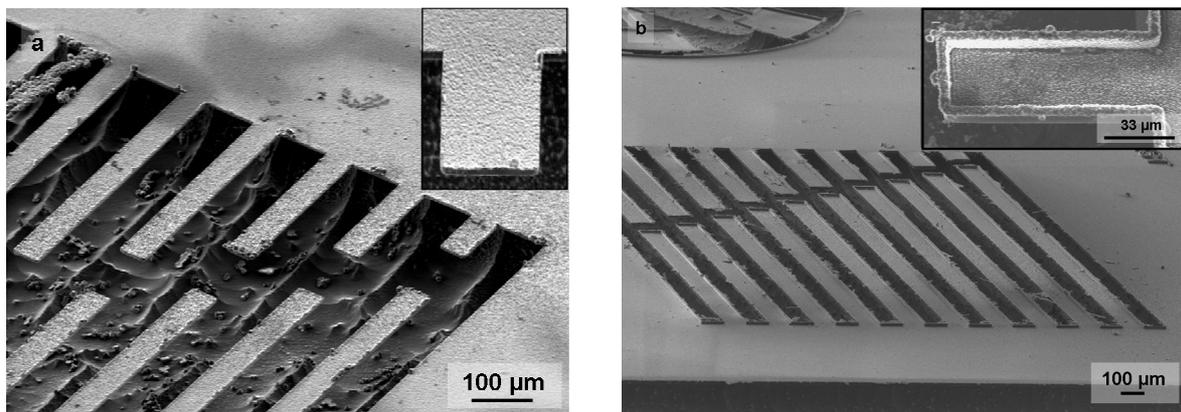


Figure 2.30 : a) image MEB de réseaux de poutres réalisés a) par BEN sélectif et b) par ensemencement de nanoparticules de diamant

Par rapport aux structures micro-structurées par BEN sélectif, qui présentent une géométrie à section rectangulaire attendue, les motifs réalisés par ensemencement sélectif de nano-particules de

diamant possèdent des « parois » en diamant sur tout leur contour qui leur donnent un profil de section en « U » (voir l'insertion d'image sur la figure 2.30b). Il en découle que les nano-particules de diamant n'ont pas été gravées sur les bords des moules durant la phase de gravure sélective. Il est en effet vraisemblable que l'aluminium servant à protéger les nano-particules en diamant lors de la phase de gravure sous plasma  $O_2/Ar$  n'ait pas été préalablement retiré au niveau des parois. En effet, dans ce procédé, nous n'utilisons qu'un unique niveau de masque pour définir les moules dans lesquels doivent croître les structures et les zones de masquage d'aluminium. En considérant cela et comme illustré sur la figure 2.31 dans le cas d'une photolithographie en résine positive, la résine recouvrant l'aluminium au niveau des parois ne peut être insolée. D'où la possibilité d'avoir encore un masquage d'aluminium à ces endroits durant la phase de gravure

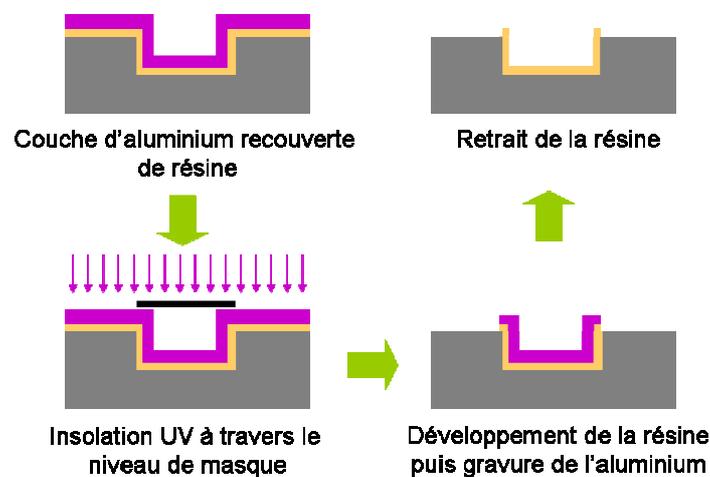


Figure 2.31 : Illustration de l'étape de microstructuration du masque d'aluminium utilisé pour la gravure sélective des nanoparticules de diamant. Il est mis en évidence ici qu'un niveau de masque unique définissant à la fois le moule et la couche d'aluminium ne permet pas d'éviter la présence d'aluminium sur les « parois » du moule.

Bien que le procédé par BEN sélectif ne présente pas de tels défauts, sa faible reproductibilité par rapport au procédé par ensemencement sélectif de nano-particules de diamant et sa mauvaise compatibilité avec les techniques de la salle blanche de l'ESIEE nous ont plutôt poussé à développer et à optimiser le deuxième procédé. Décrivons donc plus en détail les défauts géométriques des structures réalisées par ce procédé.

La figure 2.32a présente une vue générale d'un réseau de poutres. La figure 2.32b présente une image MEB prise au niveau de l'encastrement d'une poutre en diamant appartenant au réseau présenté sur la figure 2.32a. Cette figure nous permet de mesurer la hauteur des parois en diamant. Sur ce substrat, la profondeur du moule, mesurée par profilométrie optique, était comprise entre  $9\mu m$  et  $11\mu m$  suivant l'endroit où la mesure était faite sur l'échantillon. Ici, nous mesurons une hauteur de  $9,5\mu m$  qui est cohérente avec la profondeur des moules.

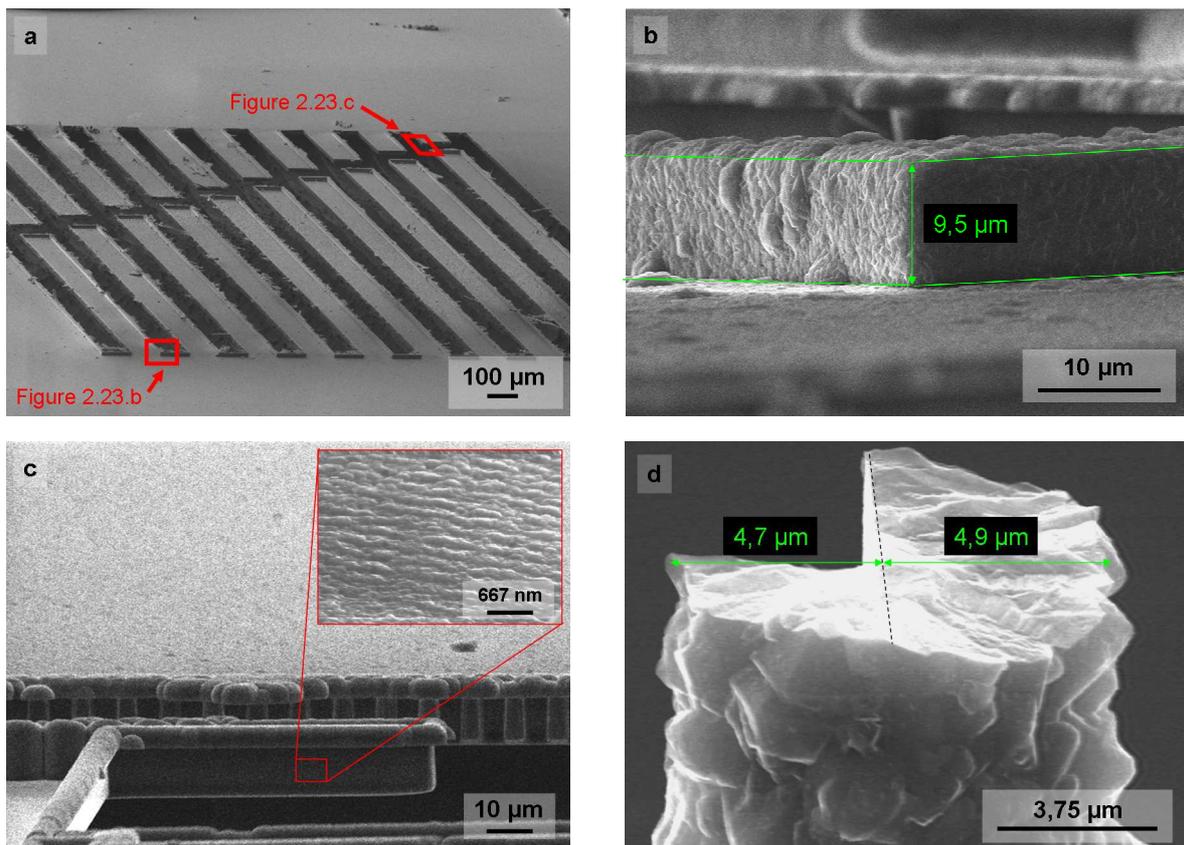


Figure 2.32 : a) Vue générale d'un réseau de poutres par imagerie MEB, b) mesure de la hauteur des parois de diamant qui ont poussé le long des contours des structures, c) vue latérale d'une structure et d) observation de la partie supérieure du bord d'une structure sectionnée

Sur la figure 2.32c, nous pouvons vérifier que les bords verticaux des structures ont bien épousé la forme du moule en silicium, puisqu'il est même possible de distinguer des stries caractéristiques du procédé de gravure des moules par DRIE. Par contre, sur la partie supérieure des bords des structures, la croissance du diamant a visiblement « débordé » des moules, formant ainsi des ex-croissances de diamant. La figure 2.32d, présente l'image MEB d'une structure sectionnée, au niveau d'un des bords. Nous pouvons vérifier ici que la croissance latérale des ex-croissances (partie de gauche) s'est effectuée sur une distance qui est sensiblement égale à l'épaisseur du film (partie de droite). Cette information sera, par la suite intéressante à prendre en considération, pour modéliser l'influence de ces géométries de poutres. Elle sera particulièrement utile pour la caractérisation des propriétés de résonance de ces structures qui sera évoquée dans le chapitre suivant.

#### 2.4.b Poutres de première génération

Les poutres de premières générations ont été conçues pour la caractérisation de leur actionnement par forces de Laplace. Leur procédé de fabrication est basé sur la technique d'ensemencement de nano-particules de diamant gravées sélectivement. Il consiste en trois niveaux de masques qui serviront à définir, les structures en diamant, les pistes métalliques et les zones de gravure DRIE en face arrière pour la libération des poutres.

Dans ce procédé, les structures en diamant seront synthétisées dans des moules de silicium. Par conséquent les zones de gravure DRIE pour la micro-structuration des moules seront définies par le même niveau de masque que celui qui définit les motifs en diamant. Dans ce cas, nous serons confrontés aux mêmes problèmes de croissance du film de diamant sur la paroi des moules. Cependant, pour limiter ces effets de bord, nous ajusterons la profondeur des moules de manière à ce qu'elle coïncide avec l'épaisseur des structures souhaitées que nous limiterons à 3  $\mu\text{m}$  au maximum.

Après croissance directe des motifs en diamant dans les moules de silicium, les pistes et les jauges de contraintes métalliques sont déposées sur les structures. Nous avons choisi des empilements de couches de types chrome/or ou titane/platine. Dans les deux configurations, le chrome et le titane servent de couche d'accroche à l'or et au platine, respectivement, qui autrement risqueraient de moins bien adhérer sur le diamant. La configuration Cr/Au a été utilisée initialement et convient parfaitement pour tester l'actionnement des poutres par forces de Laplace. Cependant, par la suite, la configuration Ti/Pt sera à privilégier car le platine présente une grande résistance aux attaques chimiques.

Finalement, les structures sont libérées par gravure DRIE en face arrière du silicium. Pour cela, le silicium est masqué sur sa face arrière par une couche d'aluminium de 500nm, préalablement déposée et micro-structurée par photo-lithographie et gravure sous plasma chloré. Le temps de gravure de toute l'épaisseur du silicium est compris entre 1h et 3h dans les conditions de gravure définies dans le tableau 2.8.

Tableau 2.8 : Conditions de gravure DRIE en face arrière des substrats en silicium pour la libération des structures en diamant

	Phase de gravure	Phase de passivation
gaz	SF <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>
Durée par cycle (s)	7	2
Flux (sccm)	300	200

Nous avons privilégié une gravure DRIE en face arrière plutôt qu'une gravure humide ou RIE par la face avant car elle permet de mieux contrôler les effets de sur-gravure sous l'encastrement des structures. D'autre part, en éliminant le substrat sous la poutre, nous nous affranchissons de tout risque de collage des structures sur ce dernier ainsi que des effets de « coussin d'air » qui peuvent intervenir lorsque la poutre oscille et que sa distance avec le fond du substrat est faible. Ces effets de « coussin d'air » ont typiquement pour effet de dégrader son facteur de qualité. Les étapes de ce procédé de fabrication sont décrites sur la figure 2.33.

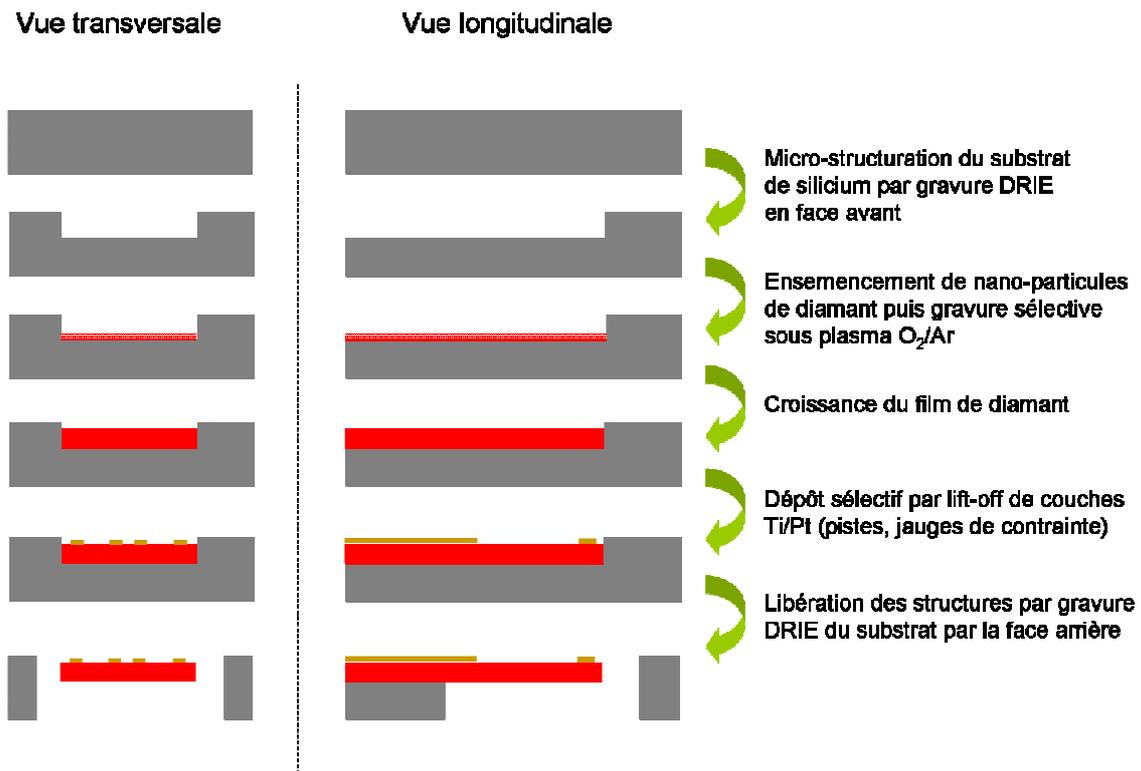


Figure 2.33: Etapes de fabrication de poutres en diamant de génération 1

La figure 2.34a présente une vue d'un substrat 4 pouces à la fin de toutes les étapes de fabrication des structures. L'image MEB d'une des poutres est présentée sur la figure 2.34b. Nous pouvons vérifier ici que la définition des poutres en fin de fabrication correspond à celle définie par les dessins de masque. Néanmoins, sur une vue agrandie de l'extrémité d'une structure (figure 2.34c), nous distinguons toujours la présence de parois sur le contour de la poutre. Cependant, ces parois semblent avoir un profil homogène sur tout le contour de la poutre. Leur présence contribuera à augmenter la rigidité de la poutre par rapport à une poutre à section rectangulaire comme nous le verrons dans le chapitre 3 où leur impact sur la fréquence de résonance d'une poutre sera modélisé.

Les premières structures de test réalisées suivant ce jeu de masques peuvent être caractérisées directement sur le substrat. Cependant, par la suite, il sera nécessaire de découper les puces du substrat pour des applications de transduction. Les premières structures réalisées ont pu être découpées du substrat en effectuant une pré-découpe avant l'étape de gravure DRIE par la face arrière. Les puces pouvaient être finalement détachées du substrat par clivage manuel. Cette approche est illustrée sur la figure 2.35.

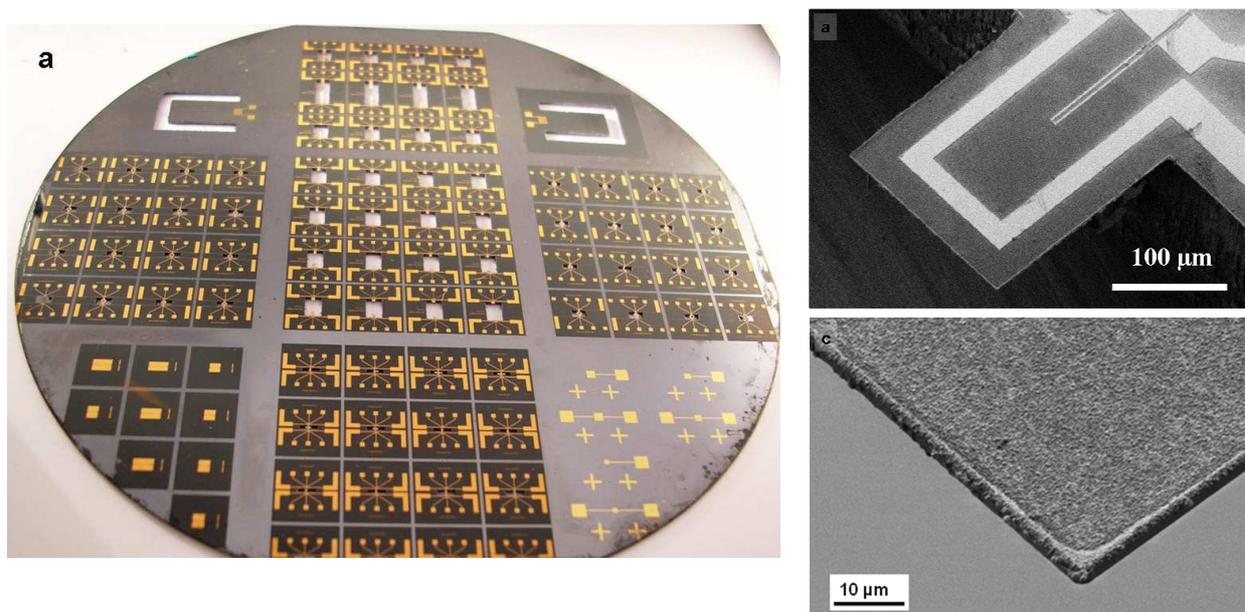


Figure 2.34 : a) Photographie d'un substrat de silicium 4 pouce après libération des poutres en diamant, b) image MEB d'une poutre en diamant réalisée par ce procédé et c) image MEB de l'extrémité d'une structure

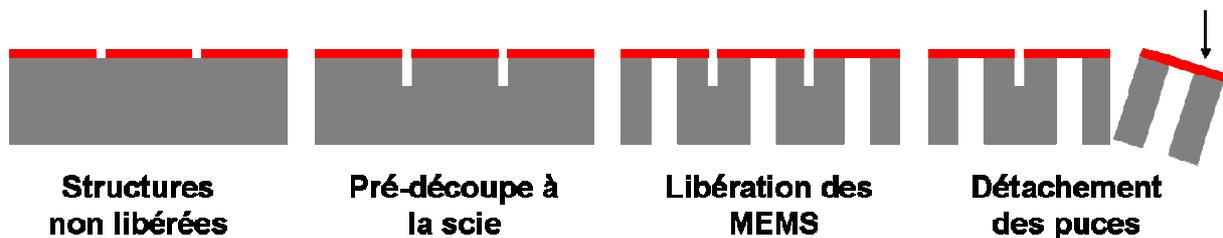


Figure 2.35: Procédé de découpe des puces par pré-découpe et clivage manuel

Ce procédé présente l'inconvénient de fragiliser le substrat au cours de la pré-découpe en créant des lignes de failles. Il en résulte un risque conséquent de clivage des substrats au cours de la gravure DRIE qui peut engendrer des pertes importantes parmi les structures. A cela s'ajoute le risque de briser des séries de puces au cours du clivage si elles ne sont pas détachées le long d'une ligne de découpe mais suivant une ligne de faille du substrat. Ce procédé de découpe a été essayé sur deux substrats. Sur ces deux substrats, un a éclaté en morceaux durant l'étape de gravure DRIE. Sur l'autre les structures ont pu être, en grande partie, libérées et détachées. Devant le taux de perte élevé engendré par ce procédé de découpe, nous avons envisagé une autre approche. Dans cette approche, les motifs en diamant sont englués dans une résine de photolithographie épaisse (10μm) avant l'étape de libération. Un scotch UV est ensuite collé sur la surface de la résine après recuit de cette dernière. La gravure DRIE sélective du substrat par la face arrière est ensuite effectuée. Après gravure, le film est insolé, puis la découpe du substrat est effectuée à la scie circulaire. La résine épaisse protège les structures de l'étape de découpe. Finalement les structures sont libérées en dissolvant la résine dans un bain d'éthanol. Ce procédé de découpe est présenté sur la figure 2.36.

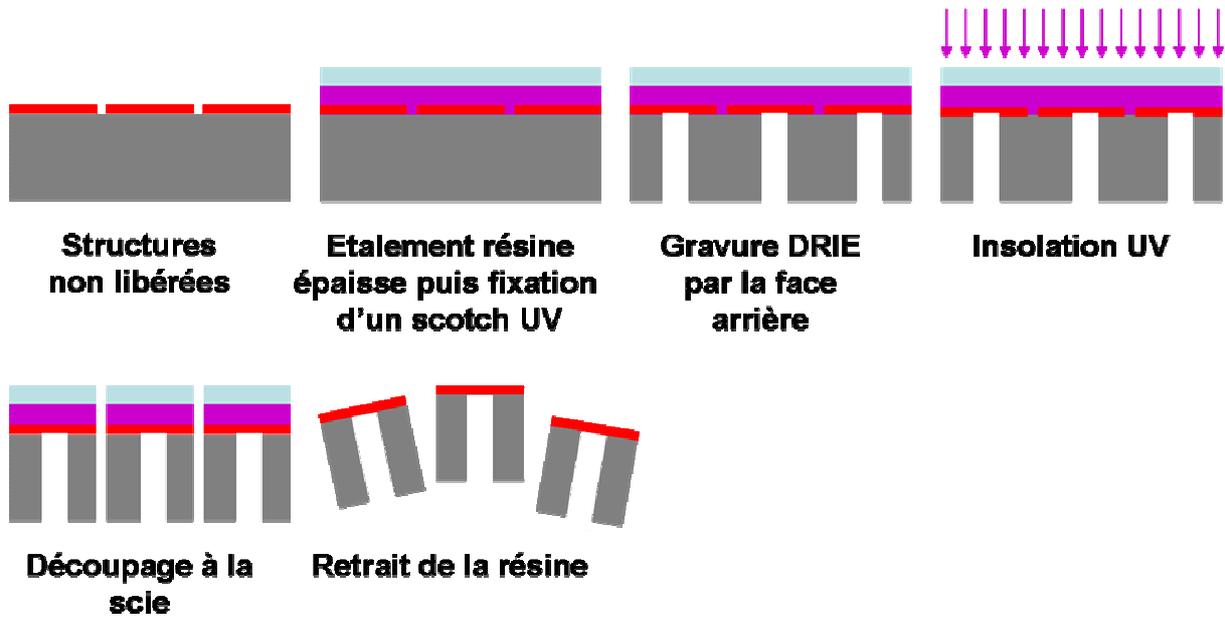


Figure 2.36: Procédé de découpe à la scie et de protection des structures avec une résine épaisse

Ce procédé diminue de manière conséquente le risque de briser le substrat au cours de la gravure DRIE. Cependant, nous avons observé que le taux de perte des structures restait élevé après retrait de la résine dans le bain d'éthanol. Le taux de perte a été estimé entre 40 et 50%. Ce taux de pertes élevé peut être dû à des contraintes de cisaillement qui s'exercent sur les structures au moment du passage de la scie et qui les brisent au niveau de l'encastrement. Il est aussi possible que des contraintes élevées s'exercent et s'intensifient au fur et à mesure que la résine se dissout dans l'acétone et que le scotch UV se déforme. Ce procédé de découpe n'est donc pas non plus optimal. Nous avons mis en évidence ici que le procédé de découpe des puces était une étape critique dans le procédé de fabrication. En effet, bien que le procédé de fabrication décrit par la figure 2.38 permette la réalisation de structures en diamant de manière reproductible et avec le taux de perte est significativement dégradé lorsqu'un procédé de découpe des puces est ajouté. Aucuns des deux procédés décrits et testés au cours de cette thèse ne s'est avéré satisfaisant bien qu'ils aient permis la réalisation de puces isolées. Néanmoins, de nombreuses puces ont pu être découpées et montées sur PCB afin de permettre leur caractérisation. Les figures 2.37a et b présentent les photographies d'une puce de test montée sur PCB.

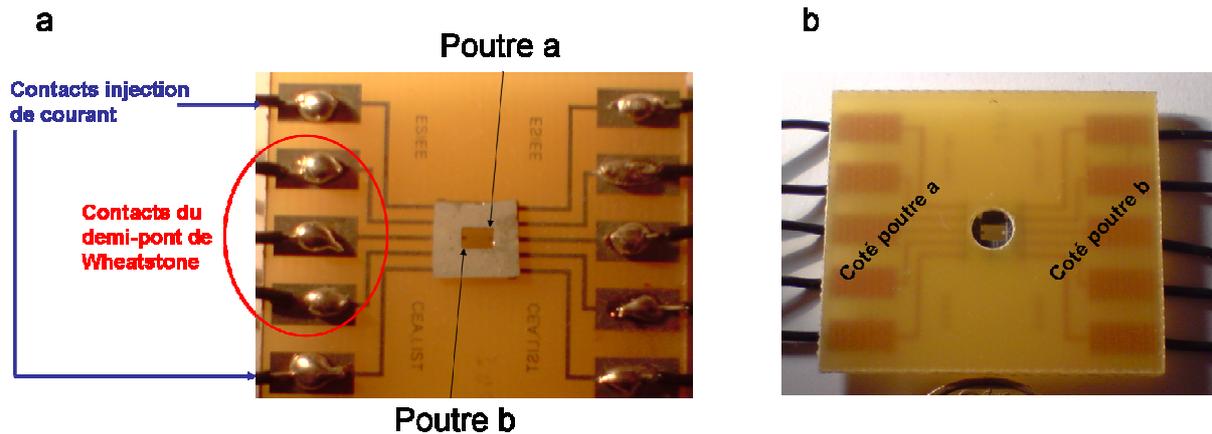


Figure 2.37 : Photographies en face avant (a) et face arrière (b) d'une puce de génération 1 montée sur PCB

#### 2.4.c Poutres de deuxième génération

Les poutres de deuxième génération seront dédiées à des applications de détection bio-chimiques. Le procédé de fabrication, permettant leur réalisation a été développé de manière à ce que ces structures intègrent des pistes en Ti/Pt qui permettront leur actionnement par force de Laplace et des jauges de contraintes piézorésistives, comme dans le cas des structures de première génération. Cependant, dans le cas de ces structures, les jauges piézorésistives seront en diamant dopé au bore. Nous espérons ainsi pouvoir améliorer la sensibilité des demi-ponts de jauges de contraintes en remplaçant le platine utilisé dans le cas des structures de première génération par du diamant dopé au bore. Puisque la fabrication de ces générations de poutres en diamant devra être effectuée sur des substrats de silicium 4 pouces afin d'être compatible avec les techniques de salle blanche de l'ESIEE, la synthèse des jauges de contraintes devra être effectuée dans le réacteur SEKI. Nous avons vu précédemment, que le facteur de jauge de films en diamant synthétisés à très haut niveau de dopage ( $2 \cdot 10^{21}$  atomes de bore/cm<sup>3</sup>) dans ce réacteur était de l'ordre de 7, c'est-à-dire équivalent à celui du platine. En diminuant le niveau de dopage à  $2 \cdot 10^{19}$  atomes de bore/cm<sup>3</sup> qui est la concentration minimale de bore incorporable dans les couches en diamant synthétisées dans ce réacteur, nous pouvons espérer améliorer le facteur de jauge des piezorésistances, d'après les données de la littérature. Nous n'avons pas eu le temps de déterminer la valeur du facteur de jauge à ce niveau de dopage.

Par ailleurs, à la différence des structures de première génération qui étaient purement destinées aux caractérisations de leur actionnement et interfaçage avec un système électronique, les poutres de deuxième génération intégreront une microélectrode en diamant dopé au bore sur leur surface. Elles permettront, à terme, leur fonctionnalisation localisée par greffage électrochimique. Par ailleurs, cela permettra de coupler la transduction à base de micro-poutre avec la détection électrochimique. De plus, l'étude de la variation de la fréquence de résonance d'une poutre en milieu liquide en fonction du potentiel appliqué à l'électrode en diamant intégrée permettrait sans doute de détecter de manière très sensible des changements d'état de surface de la poutre. Par exemple, la présence de molécules

chargées immobilisées à la surface des poutres modifieraient son comportement à un cycle de potentiel appliqué à l'électrode.

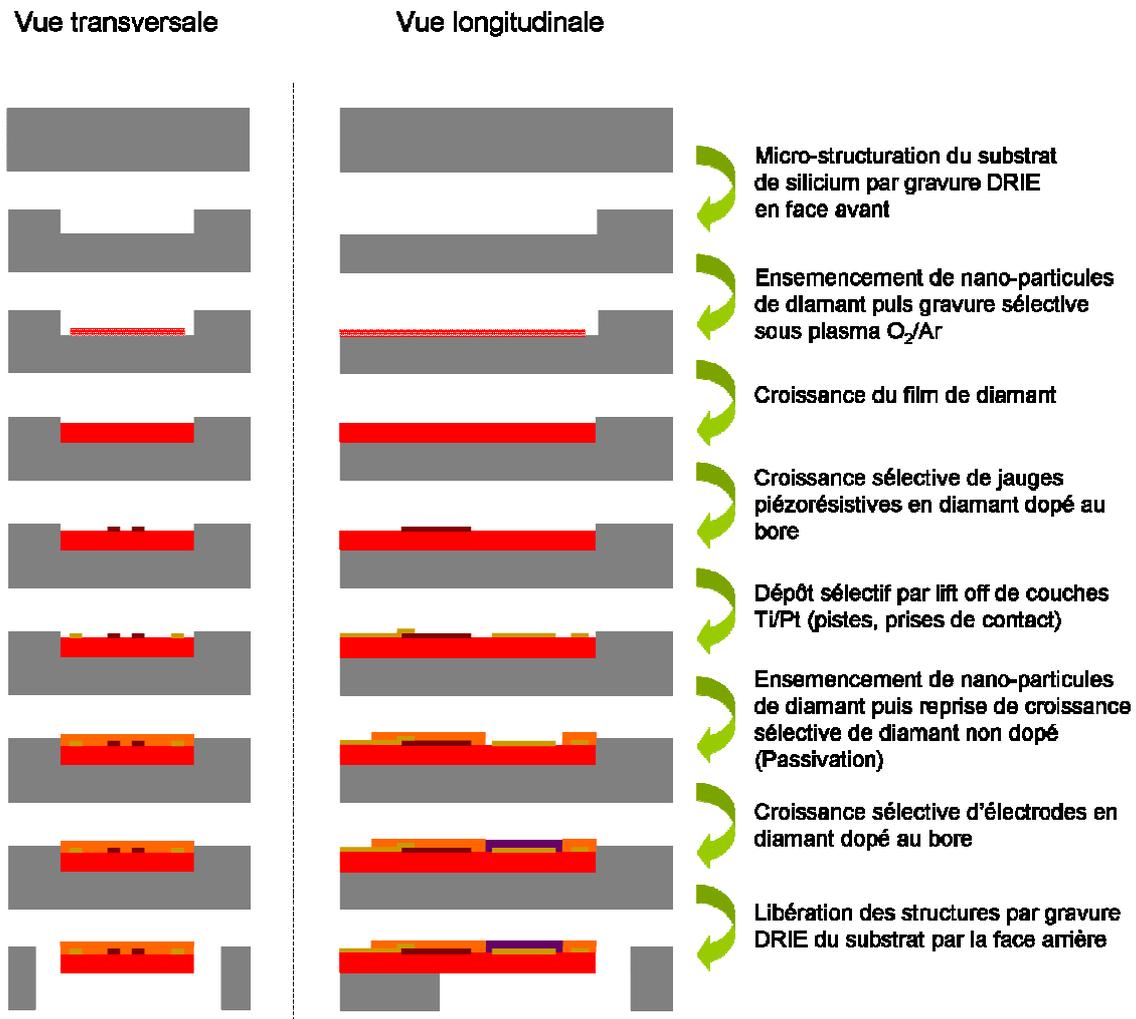


Figure 2.38: Procédé de fabrication de micro-poutres de deuxième génération

Le procédé de fabrication permettant l'intégration des fonctions évoquée ci-dessus fait appel aux techniques de croissance sélective et de reprise de croissance sélective de films de diamant que nous avons décrit dans ce chapitre. Il est illustré par la figure 2.38. Après la croissance sélective de nano-particules de diamant au fond de moules en silicium, les jauges en diamant dopé au bore sont synthétisées par une reprise de croissance sélective d'environ 300 nm en utilisant le procédé décrit par la figure 2.22. Après retrait du masque utilisé pour cette étape, les pistes en Ti/Pt sont déposées sélectivement par *lift-off*. Elles sont utilisées pour l'actionnement des poutres par force de Laplace et pour la reprise de contact des jauges piezorésistives en diamant dopé au bore. Ensuite, après une étape d'ensemencement de nano-particules de diamant, et le dépôt d'une nouvelle couche de masquage, la croissance d'un film de diamant non dopé est effectuée sélectivement de manière à passiver les pistes métalliques et les piézorésistances. Après retrait de la couche de masquage, une étape analogue est répétée, cette fois pour la croissance sélective des électrodes en diamant dopé au bore sur les poutres.

La couche de masquage est ensuite retirée et les poutres peuvent être libérées par gravure sélective du substrat par la face arrière en utilisant un masque de protection en aluminium.

La figure 2.39 présente l'image MEB d'une poutre en diamant en cours de fabrication après le dépôt des pistes métalliques (étape 5). Nous pouvons vérifier ici la présence des jauges piézorésistives en diamant dopé au bore.

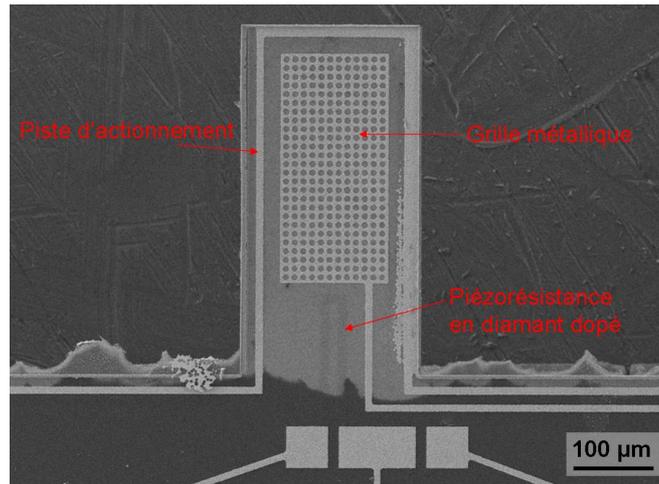


Figure 2.39 : Image MEB d'une poutre en diamant réalisée selon le procédé décrit par la figure 2.39

Un premier lot de structures a pu être réalisé sans l'intégration d'électrodes en diamant afin de valider les premières étapes de ce procédé de fabrication. Nous pouvons voir sur la figure 2.40.a, une puce réalisée qui comporte 4 poutres qui pourront permettre de faire des mesures en différentiel de variation de fréquence de résonance. Une vue globale de ces structures est présentée sur la figure 2.40b. Parmi les 4 poutres évoquées précédemment, 2 poutres identiques, de longueur de 400 µm seront dédiées aux mesures en régime dynamique. Les plus longues (1200 µm) permettront, au besoin, de coupler la détection en régime dynamique avec un schéma de détection en régime statique. Dans le cas d'application de transduction bio-chimique, où l'origine de la réponse des poutres est souvent complexe à expliciter, le couplage des deux méthodes pourrait à l'avenir s'avérer avantageux pour mieux interpréter les réponses des poutres. En plus de cela, l'intégration d'électrodes en diamant sur ces poutres permettra d'envisager davantage de schémas de détection basés sur l'étude de la réponse des poutres en fonction du potentiel appliqué sur l'électrode. Par exemple, l'évolution de la fréquence de résonance d'une poutre à un balayage de potentiel de l'électrode pourrait être significativement différente en l'absence ou en la présence de molécules chargées sur la surface des poutres. En régime statique, de telles méthodes ont par ailleurs, déjà été explorées [Watari2007, Fritz2000, Ji2001].

Les figures 2.40c et d, permettent de vérifier la bonne résolution géométrique d'une poutre et de la jauge piézorésistive intégrée.

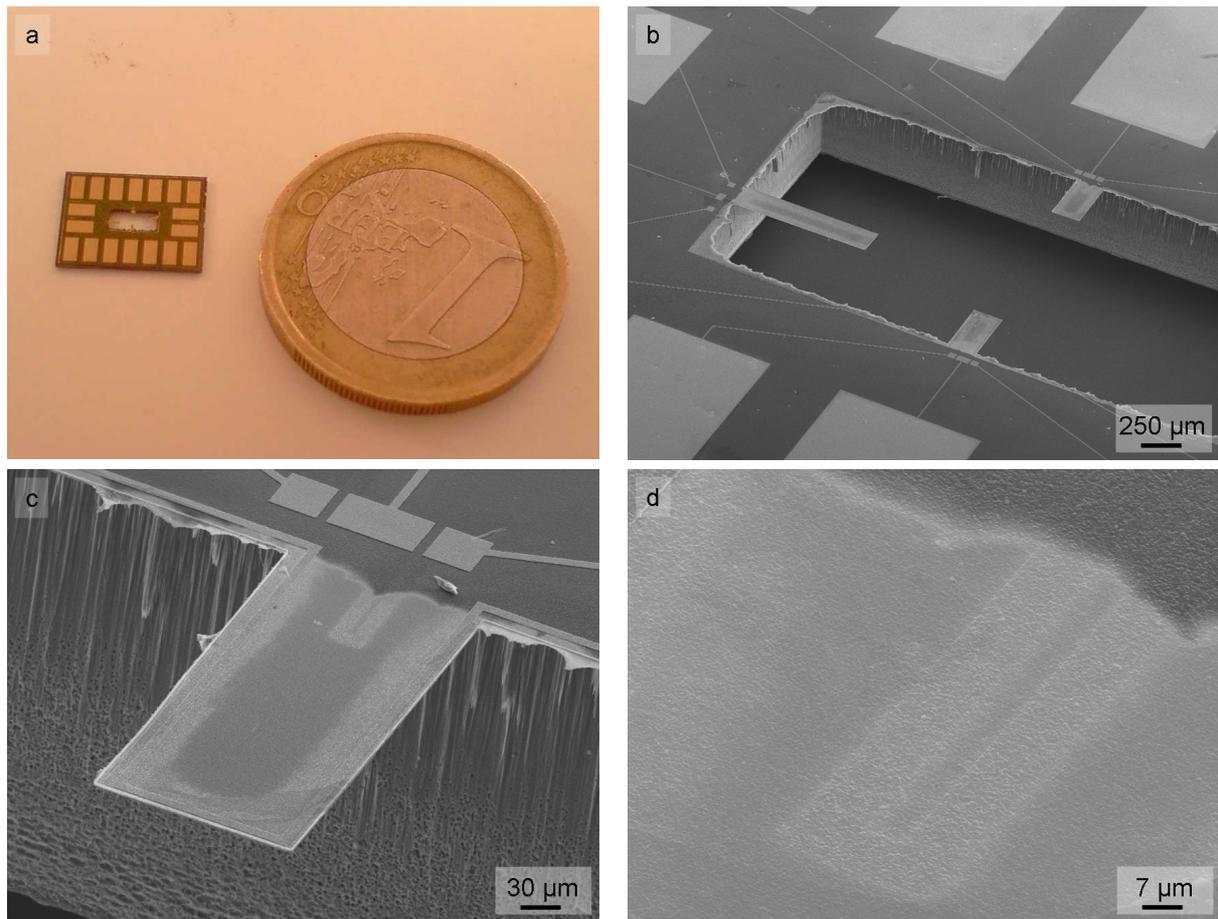


Figure 2.40 : a) Photographie d'une puce réalisée sans les étapes 6 et 7 du procédé décrit par la figure 2.38, b) image MEB de poutres sur une des puces, c) Agrandissement d'une poutre et d) Jauge piézorésistive en diamant intégrée sur la poutre

## 2.5 Conclusion au chapitre 2

Dans ce chapitre, nous avons décrit des procédés de micro-structuration spécifiques au diamant qui étaient basées sur la croissance directe de motifs. Ces derniers permettaient ainsi d'éviter toute étape de gravure fastidieuse de films en diamant, tout en restant compatibles avec des techniques de salle blanche. Deux approches ont été explorées. La première consistait à effectuer de la nucléation sélective par BEN en définissant les motifs par une couche diélectrique microstructurée de manière à représenter l'inverse des motifs. La deuxième méthode consistait à graver de manière sélective des nano-particules de diamant préalablement déposées sur la surface du substrat. Pour la réalisation de micro-poutres en diamant, nous avons privilégié la deuxième approche car elle s'est avérée plus reproductible et plus compatible avec les techniques de salle blanche de l'ESIEE. Elle s'avère aussi plus prometteuse pour la fabrication en masse de MEMS en diamant. Pour la réalisation de structures en diamant, cette méthode de microstructuration a été adaptée sur des substrats en silicium préalablement microstructurés de manière à faire croître les motifs en diamant au fond de moules. L'objectif visé était de diriger la croissance du diamant afin d'éviter la croissance latérale du film au niveau des bords des motifs. Cependant, ce procédé n'a pas évité la croissance du diamant sur la partie

supérieure des moules. Pour limiter la perte de résolution spatiale engendrée par la sur-croissance du diamant sur le contour des motifs, l'épaisseur des structures a été limitée, par la suite, à 2  $\mu\text{m}$ . Par ailleurs, le développement de procédés de reprise de croissance sélective de diamant a permis d'intégrer sur des micro-poutres des micro-électrodes en diamant et des jauges de contraintes piézorésistives en diamant dopé au bore. La caractérisation de ces dernières à niveau de dopage élevé ont permis la détermination de facteur de jauge compris entre 2 et 14. La caractérisation de jauges plus faiblement dopées permettrait d'améliorer l'effet piézorésistif.



# CHAPITRE 3: Caractérisations physiques des micro-poutres en diamant polycristallin

## Sommaire

---

<b>3.1 Introduction du chapitre 3 .....</b>	<b>106</b>
<b>3.2 Dispositifs de caractérisation des propriétés de résonance des poutres en diamant.....</b>	<b>106</b>
3.2.a Description de l'équipement de mesure des propriétés de résonance .....	106
3.2.b Mesure de l'épaisseur des couches en diamant .....	108
3.2.c. Caractérisation par spectroscopie Raman de la qualité des films en diamant .....	110
<b>3.3 Mesures des propriétés de résonance des poutres dans l'air .....</b>	<b>112</b>
3.3.a Démarche expérimentale .....	112
3.3.b Caractérisation des films de diamant synthétisés .....	114
3.3.c. Mesures des propriétés de résonance .....	117
<b>3.4 Extraction du module d'Young des poutres à partir des mesures des propriétés de résonance .....</b>	<b>121</b>
3.4.a Prise en compte des effets de sur-gravure au niveau de l'encastrement des poutres .....	122
3.4.b Prise en compte d'ex-croissance de diamant sur le contour des poutres .....	127
3.4.c Extraction du module d'Young des différentes couches en diamant .....	132
<b>3.5 Influence des pistes métalliques servant à l'actionnement des structures sur leurs propriétés de résonance.....</b>	<b>135</b>
<b>3.4 Conclusion du chapitre 3 .....</b>	<b>142</b>

---

### 3.1 Introduction du chapitre 3

Ce chapitre traite de la caractérisation des propriétés de résonance des poutres en diamant que nous avons décrites dans le chapitre précédent. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les propriétés de résonance des structures sont dépendantes de leur géométrie et de la nature du matériau les constituant. La connaissance de ces paramètres est donc nécessaire par la suite, pour décrire le comportement des poutres en régime dynamique. Leur largeur et leur longueur sont définies par les dessins de masques et peuvent être facilement mesurées par imagerie optique ou MEB. L'épaisseur des structures est, en revanche, dépendante de la durée de synthèse du film de diamant dans des conditions données. Elle nécessite donc d'être mesurée à la fin de chaque synthèse. Pour cela, nous disposons d'un dispositif de mesure d'épaisseur par interférométrie optique. La qualité du film de diamant sera appréciée par imagerie MEB et quantifiée par spectroscopie Raman. Cette analyse permettra d'extraire le rapport  $sp^3/sp^2$  des films de diamant. Tout d'abord, à pression atmosphérique, les mesures des propriétés de résonance effectuées sur des réseaux de poutres de différentes longueurs nous permettront d'extraire le module d'Young des films de diamant synthétisés sous différentes conditions. La confrontation des mesures avec les modèles théoriques des propriétés de résonance appliquées au diamant permettra de vérifier la validité du modèle appliqué. Enfin, puisque nos micro-poutres en diamant seront par la suite dédiées à des applications de détection bio-chimique, l'étude de leur comportement en milieu liquide sera abordée dans ce chapitre. Pour cela, l'impact de la viscosité et de la densité du milieu sera étudié ainsi que l'influence de la concentration en sels ioniques.

### 3.2 Dispositifs de caractérisation des propriétés de résonance des poutres en diamant

#### 3.2.a. Description de l'équipement de mesure par effet Doppler laser

Les mesures des propriétés de résonance de nos microstructures en diamant seront effectuées par vibrométrie laser. Pour cela, nous disposons d'un vibromètre commercial de la société Polytec<sup>TM</sup>. Cet équipement est composé d'une source laser émettant entre 620 nm et 690 nm, d'un interféromètre à fibre optique *OFV511*, d'un démodulateur *OFV3001 (Polytec GmbH)* et d'un analyseur de réseau *Agilent 89410A*. Il permet de mesurer avec une très bonne précision les oscillations d'une microstructure mécanique en exploitant l'effet Doppler. Ce dispositif permet de mesurer des amplitudes d'oscillation comprises entre quelques dizaines de pm et quelques  $\mu\text{m}$  sur une gamme de fréquence comprise entre 100Hz et 20MHz. Le principe de mesure de ce type d'équipement est décrit dans la figure 3.1. Une source laser émet un faisceau de fréquence  $f_L$  qui est divisé en deux rayons d'intérêt sur une première lame séparatrice (S1). Un des deux faisceaux est directement envoyé sur le photodétecteur, par l'intermédiaire des lames séparatrices (S2) et (S4) pour servir de faisceau de référence à fréquence fixe  $f_L$ . Le deuxième faisceau passe à travers un interféromètre de Bragg pour y subir un décalage en fréquence fixe  $f_B$  par rapport à la fréquence de référence  $f_L$ . Ce faisceau, de fréquence  $f_L+f_B$  est ensuite envoyé sur l'objet en vibration où il y subit une rétrodiffusion. Par effet Doppler, la fréquence de la lumière rétrodiffusée varie au rythme des vibrations de la structure. Le décalage en fréquence Doppler d'un rayon rétrodiffusé est proportionnel à la vitesse du point de

l'objet en vibration ciblé par le faisceau laser à un instant donné comme le décrit l'équation (3.1) où  $f_D$  est le décalage en fréquence par effet Doppler,  $V$  la vitesse du point de la structure en vibration visée par le faisceau laser,  $\lambda_{ref}$  est la longueur d'onde du faisceau de référence,  $\vec{u}_v$  est le vecteur vitesse du point de l'objet visé tangent au déplacement et  $\vec{u}_i$  le vecteur de l'axe de propagation du faisceau rétrodiffusé  $i$ .

$$f_D = \frac{2V}{\lambda_{ref}} \vec{u}_v \cdot \vec{u}_i \quad (3.1)$$

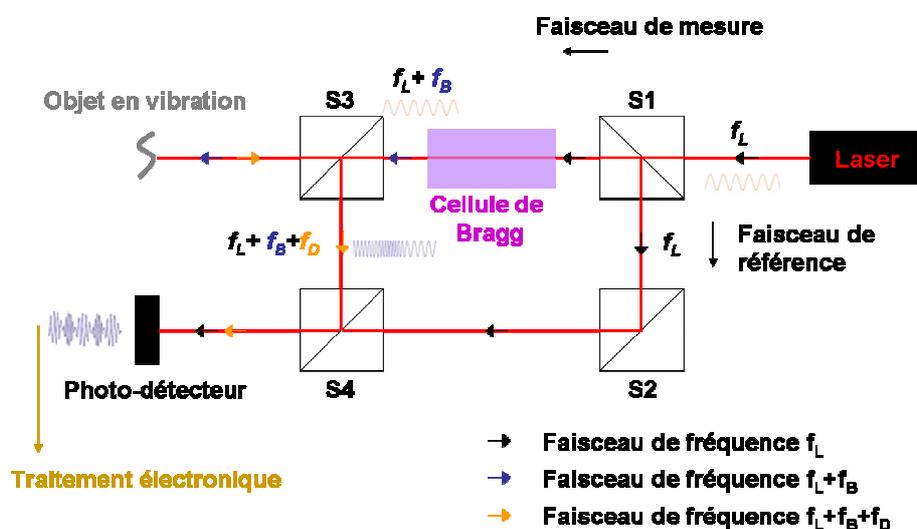


Figure 3.1: Principe de mesure de fréquences de résonance par effet Doppler laser

Une partie du faisceau rétrodiffusé de fréquence  $f_L + f_B + f_D$  retourne vers le système de lames séparatrices où il interfère avec le faisceau de référence après avoir franchi la lame séparatrice (S4). L'intensité de la lumière résultante est détectée par un photodétecteur. Cette dernière est décrite par l'équation (3.2) où  $I_{tot}$ ,  $I_1$ ,  $I_2$  correspondent à l'intensité résultante, à l'intensité du faisceau de référence (F1) et à l'intensité de la lumière rétrodiffusée, respectivement.  $dr$  et  $\lambda_{ref}$  correspondent à la différence de chemin optique entre le faisceau de référence et le faisceau rétrodiffusé et à la longueur d'onde du laser, respectivement.

$$I_{tot} = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos\left(2\pi \frac{dr}{\lambda_{ref}}\right) \quad (3.2)$$

La différence de chemin optique par unité de temps est reliée à la vitesse instantanée du point en vibration par l'équation (3.3).

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\lambda_{ref}}{2\pi} (f_B + f_D) = \frac{\lambda_{ref}}{2\pi} \left( f_B + \frac{2V}{\lambda_{ref}} \vec{u}_v \cdot \vec{u} \right) \quad (3.3)$$

Un système de traitement électronique permet, par démodulation et filtrage du signal, d'extraire, soit la vitesse du point ciblé, soit son déplacement après intégration. Le décalage en fréquence  $f_B$  permet de connaître la direction de déplacement de l'objet en vibration.

Les mesures de fréquence de résonance sont effectuées sur un analyseur de réseau qui génère un signal excitateur pour la mise en vibration des micro-poutres. Le signal excitateur ainsi que le signal démodulé variant au rythme des oscillations des micro-poutres sont collectés sur les deux voies d'entrées de l'analyseur de réseau. Le balayage en fréquence excitatrice permet ainsi d'extraire la réponse fréquentielle des micro-poutres. Une photo de l'équipement de mesure est présentée sur la figure 3.2.



Figure 3.2: Photographie de l'équipement de mesure de vibration par effet Doppler laser

### 3.2.b. Mesure de l'épaisseur des couches en diamant

La connaissance précise de l'épaisseur des couches en diamant synthétisées est nécessaire pour la caractérisation des propriétés de résonance des structures. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, l'épaisseur des structures est un des paramètres qui détermine leurs propriétés de résonance. Pour mesurer l'épaisseur de couches fines en diamant nous disposons, au laboratoire d'un banc de mesures interférométriques. Le principe des mesures d'épaisseur est illustré par la figure 3.3. Un rayon incident arrivant à l'interface air/diamant est divisé en un rayon réfracté et un rayon réfléchi I(d). Le rayon réfracté traverse le film en diamant jusqu'au substrat où il est presque intégralement réfléchi. Il traverse à nouveau le film de diamant jusqu'à l'interface diamant/air où il subit à nouveau

une réflexion et une réfraction. Le rayon réfracté  $I(d+\delta)$  ressort du film de diamant avec une différence de chemin optique  $\delta$ , qui correspond à son parcours dans le film de diamant, par rapport au rayon  $I(d)$ . Le rayon réfléchi à l'interface diamant/air subit une série de réflexions et de réflexions/réfractions à l'interface diamant/substrat et diamant/air, respectivement. Les rayons ressortant du film de diamant ont une différence de chemin optique proportionnelle à  $\delta$  les uns par rapport aux autres. Le parcours des rayons lumineux est représenté sur la figure 3.3a. La différence de chemin optique entre deux rayons ressortant de l'interface diamant/air induit des interférences qui se traduisent par une succession de minima et de maxima d'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde. Comme la différence de chemin optique entre deux rayons est entièrement dépendante de l'épaisseur du film, de son indice de réfraction et de l'angle d'incidence, la position des extrema est déterminée par ces deux paramètres.

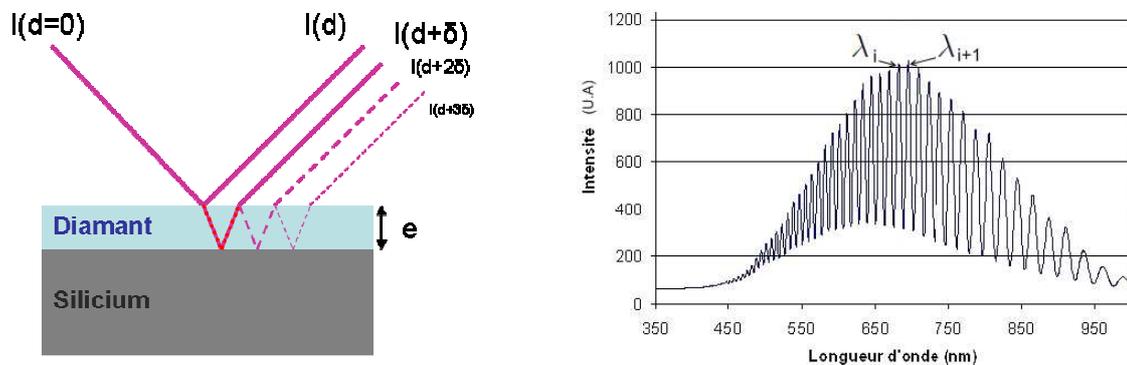


Figure 3.3 : Illustration du principe de mesure d'épaisseur de films par interférométrie optique a) représentation du parcours de rayons lumineux subissant une succession de réfractions et de réflexions aux interfaces air/diamant et diamant/substrat. b) spectre typique de lumière présentant des minima et maxima d'interférences

Sous incidence normale, la mesure de l'épaisseur peut être effectuée en mesurant les longueurs d'onde,  $\lambda_i$  et  $\lambda_{i+1}$ , correspondant à deux minima ou deux maxima consécutifs par l'équation (3.4), où  $n_{film}$  est l'indice de réfraction du film.

$$e = \frac{\lambda_i \lambda_{i+1}}{2 n_{film} (\lambda_{i+1} - \lambda_i)} \quad (3.4)$$

En pratique, une fibre optique à trois entrées/sorties est utilisée pour guider la lumière incidente sur l'échantillon et collecter les faisceaux réfléchis pour les guider à l'entrée d'un spectromètre (*USB2000 Ocean Optics*), relié à un ordinateur. La figure 3.4a présente une photographie du dispositif de mesure d'épaisseur. Deux types de source lumineuse peuvent être utilisés suivant la gamme d'épaisseur du film :

- Une lampe UV au deutérium dont le spectre est compris entre 180 nm et 400 nm permet des mesures d'épaisseur de films de diamant entre 100 et 500 nm.

-Une lampe halogène dont le spectre est compris entre 350 nm et 2000 nm est adaptée pour des mesures de films plus épais : de 400 nm à 3000-4000 nm selon la rugosité du film.

La figure 3.4b montre qu'il est nécessaire d'adapter la valeur de l'indice de réfraction en fonction de la gamme de longueur d'onde utilisée lors de la mesure.

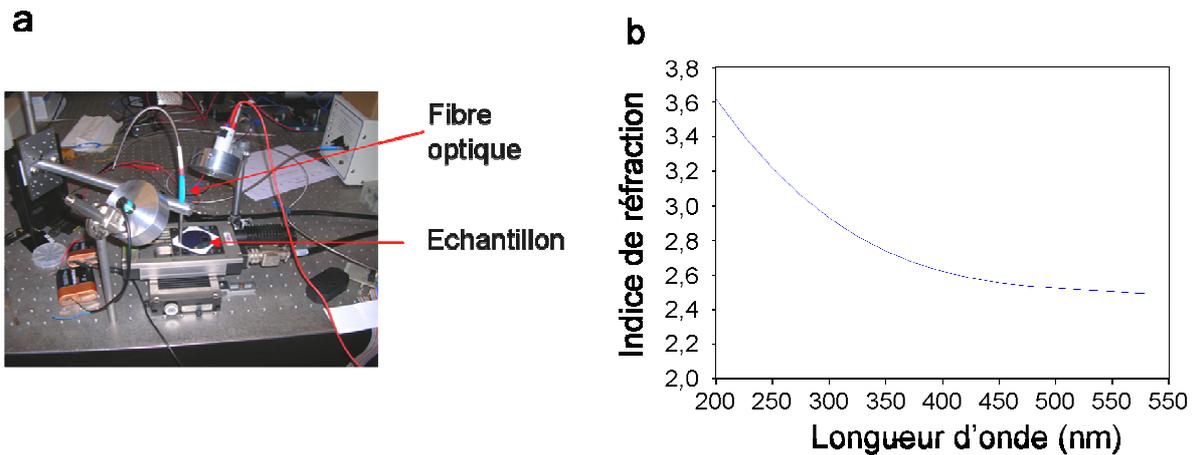


Figure 3.4: a) Photo du dispositif de mesure d'épaisseur de films en diamant et b) Variation de l'indice de réfraction du diamant en fonction de la longueur d'onde

Ce dispositif de mesure d'épaisseur de films de diamant nous permettra donc d'effectuer des mesures d'épaisseurs comprises entre 100 nm et 4000 nm avec une incertitude de mesure que nous avons évaluée à  $\pm 5\%$  au maximum. Elle dépend principalement de l'incertitude qui est commise sur les mesures de positions des extrema d'interférences et qui est au plus de  $\pm 1$  nm et de l'incertitude commise sur la valeur de l'indice de réfraction du diamant.

### 3.2.c. Caractérisation par spectroscopie Raman de la qualité des films en diamant

La spectroscopie Raman s'intéresse aux interactions entre des photons émis par une source laser avec de la matière. Lorsqu'un faisceau laser traverse un matériau, les photons subissent des collisions inélastiques avec ses atomes. Il en résulte un décalage de la fréquence des photons ayant subi des interactions avec la matière. La lumière rétrodiffusée est collectée par un spectromètre. Le spectre Raman obtenu présente, en plus de la raie du faisceau laser, d'autres raies qui lui sont associées et qui correspondent aux décalages de fréquence des photons ayant subi des chocs inélastiques avec les atomes de la matière. La position des raies associées à celle du faisceau laser est intimement liée à la nature du matériau. La spectroscopie Raman peut donc nous renseigner sur la nature d'un matériau, la proportion des éléments qui le compose ainsi que leur état d'hybridation et éventuellement sur les contraintes existantes dans le matériau qui induisent des décalages de fréquence supplémentaires et un élargissement des raies.

Dans notre cas, la spectroscopie Raman nous permettra de déterminer le rapport  $sp^3/sp^2$  des films en diamant réalisés. Ce rapport est caractéristique de la qualité cristalline des films en diamant. Pour cela, nous travaillerons en lumière verte en utilisant une source laser émettant à 514.5 nm. Le spectre type relatif à un film de diamant polycristallin présente différentes raies exploitables à 1332, 1350 et 1550  $cm^{-1}$  [Zaitsev2001, Ferrari2001, Kuzmany2004, Ballutaud2008].

-La plus importante, située à 1332  $cm^{-1}$  est de forme Lorentzienne et correspond à la signature des liaisons C-C du carbone hybridé  $sp^3$ . Elle est donc attribuée à la phase diamant [Zaitsev2001].

-La raie située à 1550  $cm^{-1}$ , appelée bande G, est de forme Gaussienne et généralement comprise entre 1520 et 1610  $cm^{-1}$ . Elle est induite par les vibrations d'élongation des liaisons carbone  $sp^2$  et est donc associée à la phase graphite [Ferrari2001].

-La raie située à 1350  $cm^{-1}$ , appelée bande D, est de forme Lorentzienne et comprise généralement entre 1310 et 1450  $cm^{-1}$ . Elle est induite par les vibrations des cycles de carbone formant les plans de graphène dans le graphite et est donc, elle aussi, associée à la phase  $sp^2$  [Ferrari2001].

Dans le cas du diamant NCD et UNCD, où la proportion des joints de grains est plus importante que dans le cas du diamant polycristallin, deux raies supplémentaires attribuées au transpolyacetylene à 1140  $cm^{-1}$  et à 1490  $cm^{-1}$ , peuvent être observées. Il a été confirmé dans la littérature, que le transpolyacetylene était présent dans les joints de grain [Kuzmany2004]. La présence de ces deux raies sur le spectre Raman d'un film de diamant sera donc révélatrice d'une très grande proportion volumique de joints de grains.

Dans notre étude, nous exploiterons la raie du diamant ( $sp^3$ ) et la bande G du graphite ( $sp^2$ ) pour déterminer le rapport  $sp^3/sp^2$ . Après lissage des spectres, suppression du signal de fond et intégration du spectre, la proportion de phase  $sp^3$  par rapport à la phase graphite sera déterminée à partir de la formule de McNamara et al [McNamara1992, Ballutaud2008] décrite par l'équation (3.5), où  $I_{diamant}$  et  $I_G$  sont les intensités des pics intégrées du diamant et du graphite, respectivement.

$$P_{sp^3}(\%) = 100 \cdot \left( \frac{I_{diamant}}{I_{diamant} + \frac{I_G}{75}} \right) \quad (3.5)$$

En résumé, la spectroscopie Raman nous permettra de quantifier la qualité cristalline des films de diamant par leur proportion de phase diamant. Intéressons nous maintenant aux mesures des propriétés de résonance de nos poutres en diamant effectuées à l'air.

### 3.3. Mesures des propriétés de résonance des poutres dans l'air

#### 3.3.a Démarche expérimentale

Dans le chapitre 2, nous avons réalisé des réseaux de poutres mono-couches en diamant à longueurs variables afin de déterminer les propriétés élastiques des films en diamant, à partir des propriétés de résonance des micro-poutres. Nous caractériserons, de cette manière, des films en diamant synthétisés sous différentes conditions. Pour ces séries de mesures, les poutres seront mises en vibration par l'intermédiaire d'une cellule piézo-électrique externe sur laquelle elles seront fixées. Les mesures ont été effectuées sous atmosphère, taux connu d'humidité et température ambiante. Le tableau 3.1 présente les conditions de température et de taux d'humidité moyennes mesurées au cours des différentes mesures effectuées sur plusieurs jours.

Tableau 3.1 : Conditions de température et d'humidité des mesures des propriétés de résonance des poutres effectuées à l'air

	Température (°C)	Taux d'humidité (% RH)
Moyenne	21	40
Incertitude	1	5

Les fréquences de résonance ont été déterminées à partir des pics de résonance de la réponse fréquentielle des poutres. Les facteurs de qualité ont été extraits à partir de la mesure de la largeur des pics de résonance à -3dB  $\Delta f_{-3dB}$  et de la valeur de la fréquence de résonance  $f_o$  suivant l'équation (3.6) :

$$Q_{mesure} = \frac{f_o}{\Delta f_{-3dB}} \quad (3.6)$$

Les mesures des propriétés de résonance ont été effectuées sur différents réseaux de poutres en diamant présentant différents paramètres géométriques (longueur, largeur et épaisseur) et différentes qualités cristallines. La figure 3.5 présente l'image MEB d'un des réseaux de poutres utilisé pour les mesures des propriétés de résonance.

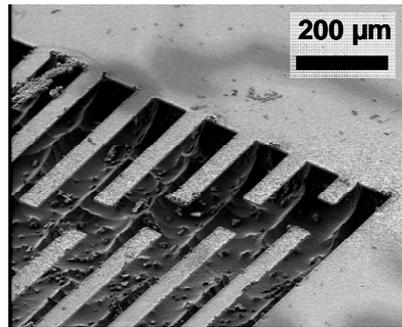


Figure 3.5 : Image MEB d'un réseau de poutres en diamant polycristallin (film P2\_0S)

Les différentes cristallinités des films de diamant ont été obtenues en faisant varier le rapport  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  utilisé durant leur synthèse. Par ailleurs, deux réacteurs, DIADEME et SEKI, présentés dans le chapitre 2, ont été utilisés dans cette étude. Dans le réacteur SEKI est réalisé l'ensemble de nos films en diamant polycristallin sur substrat 4 pouces. Dans le chapitre 2, nous avons défini des conditions de croissance permettant la réalisation de micro-structures en diamant sur substrats 4 pouces. La caractérisation des propriétés de résonance de réseaux de poutres synthétisées dans ces conditions nous permettra de déterminer le module d'Young de ces couches en diamant.

Pour l'étude de l'influence de la qualité cristalline sur le module d'Young des films de diamant, nous avons constaté dans le chapitre 2, que la proportion de méthane, utilisée pour la synthèse de films de diamant dans les réacteurs de type SEKI, avait moins d'influence sur la qualité cristalline que dans d'autres réacteurs à géométrie cylindrique monomode, tel que le réacteur DIADEME. Même en injectant des proportions de méthane élevées (15%), les cristaux de diamant synthétisés dans SEKI conservaient une orientation cristalline. Nous avons expliqué cela par le fait que le taux d'ionisation des espèces gazeuses était plus élevé dans ce réacteur que dans les autres réacteurs utilisés au laboratoire du fait des gammes de puissance de fonctionnement plus élevées dans ce type de réacteur. De ce fait, la synthèse de films NCD dans les réacteurs de type SEKI est difficilement réalisable dans des conditions de croissance utilisant des mélanges  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  à moins de remplacer une partie de l'hydrogène par de l'argon. Cette approche, présentant un fort risque de pollution du réacteur par de la suie, n'a pas été explorée.

Il nous est donc apparu plus approprié d'utiliser un autre réacteur fonctionnant à plus basse puissance, pour étudier l'influence de la qualité cristalline sur le module d'Young des films de diamant synthétisés. Les échantillons servant à étudier l'influence de la qualité cristalline des films de diamant sur le module d'Young ont été synthétisés dans le réacteur DIADEME. Dans ce réacteur, deux types de films en diamant polycristallin ont été synthétisés en utilisant deux concentrations de méthane, 0,6% et 1,5% et en gardant les autres paramètres de croissance constants. Dans le même réacteur un film de diamant NCD a été élaboré en appliquant une tension de polarisation constante entre le plasma et le substrat, tout au long de la croissance. L'ensemble des conditions de synthèse utilisées pour la réalisation des réseaux de poutres de test est résumé dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Références et conditions de synthèse des films de diamant et des réseaux de poutres

Film	Référence réseau	Puissance MW (kW)	Pression (mbar)	% CH <sub>4</sub> (%)	flux gazeux total (sccm)	Polarisation (V)	Température (°C)	Réacteur
P2_OS	Réseau1	4	60	2,0%	200	0	880	SEKI
	Réseau2	4	60	2,0%	200	0	880	SEKI
P0_6D	Réseau1	1	35	0,6%	250	0	960	DIADEME
	Réseau2	1	35	0,6%	250	0	960	DIADEME
P1_5D	Réseau1	1	35	1,5%	250	0	980	DIADEME
	Réseau2	1	35	1,5%	250	0	980	DIADEME
NCD	Réseau1	1	35	NCD	120	-307	980	DIADEME
	Réseau2	1	35	NCD	120	-307	980	DIADEME

Il est important de préciser ici que le film P2\_OS a été synthétisé après avoir effectué un traitement de surface par BEN sélectif alors que les trois autres ont été traités par ensemencement sélectif. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, les poutres réalisées par ensemencement sélectif de nano-particules de diamant présentent des défauts géométriques liés à une sur-croissance du diamant sur leur contour. Les poutres réalisées par BEN sélectif ne présentent pas de tels défauts. Ce détail sera important à considérer par la suite.

### 3.3.b Caractérisation des films de diamant synthétisés

#### Imagerie MEB des films de diamant synthétisés :

La figure 3.6 présente les images MEB effectuées sur les quatre films référencés dans le tableau 3.2. La figure 3.6a présente l'image MEB du film de diamant élaboré dans le réacteur de croissance SEKI (P2\_OS). Comme nous pouvons le voir, les cristaux de diamant présentent majoritairement des orientations cristallines (111). Cela est cohérent avec les conditions de synthèses utilisées dans le réacteur SEKI. En effet, la puissance microonde et la pression de travail étant plus élevée que dans le réacteur DIADEME, la croissance des faces (100) est plus rapide que celle des faces (111).

Nous pouvons voir sur les figures 3.6 b et c, que la qualité cristalline se dégrade en augmentant le taux de méthane durant la croissance d'un film dans le réacteur DIADEME. En effet, pour un taux de méthane de 0,6%, les cristaux de diamant présentent des facettes bien définies et peu de cristaux issus de nucléations secondaires. A l'inverse, pour un taux de méthane de 1,5%, les cristaux de diamant présentent de nombreux sites de nucléations secondaires. La figure 3.6d nous permet de vérifier que le film de diamant élaboré dans des conditions de croissance permettant d'obtenir une couche NCD présente bien les caractéristiques d'un tel film. Ici, nous pouvons, en effet, vérifier que la taille des grains est de l'ordre de la dizaine de nanomètres et qu'ils ne présentent aucune orientation cristalline bien définie.

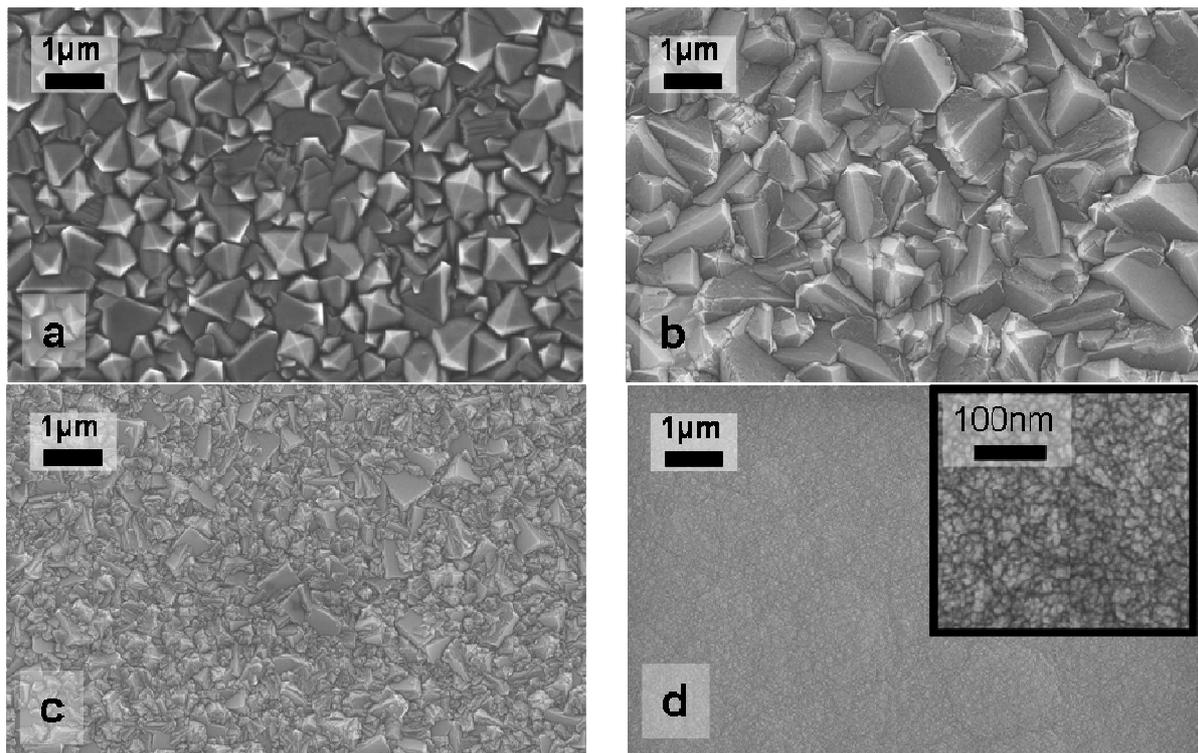


Figure 3.6: Images MEB des films en diamant synthétisés. a) film P2\_0S, b) film P0\_6D, c) film P1\_5D et d) film NCD

L'imagerie MEB nous a permis d'observer des différences de morphologie des films synthétisés. Ces différences sont liées à leurs conditions de synthèse. Les morphologies des couches en diamant nous donnent seulement une indication qualitative de leur qualité. Intéressons nous maintenant aux spectres Raman effectués sur ces mêmes films. Nous aurons ainsi la possibilité de déterminer leur rapport  $sp^3/sp^2$ .

#### Spectroscopie Raman des films de diamant synthétisés :

La figure 3.7 présente les spectres Raman des films P2\_0S, P0\_6D, P1\_5D et NCD référencés dans le tableau 3.2, respectivement. Les spectres Raman ont été traités comme nous l'avons décrit dans la partie 3.2.c.

Les spectres Raman présentent tous des raies centrées à  $1332\text{ cm}^{-1}$ , à  $1350\text{ cm}^{-1}$  et à  $1550\text{ cm}^{-1}$ . Ces raies sont la signature de la phase diamant ( $1332\text{ cm}^{-1}$ ) et de la phase graphite (bande D :  $1350\text{ cm}^{-1}$  et bande G :  $1550\text{ cm}^{-1}$ ). Entre les spectres des films P0\_6D, P1\_5D et NCD, l'augmentation des bandes D et G par rapport à la bande du diamant est visiblement marquée avec l'augmentation du taux de méthane utilisé au cours de la synthèse et donc cohérent avec une diminution de la proportion du rapport  $sp^3/sp^2$  dans ces films. Sur le spectre NCD, nous pouvons remarquer la présence des raies relatives au transpolyacétylène présent dans les joints de grains. Cela est donc cohérent avec la nature NCD de ce film où la proportion des joints de grains est beaucoup plus élevée que dans un film polycristallin.

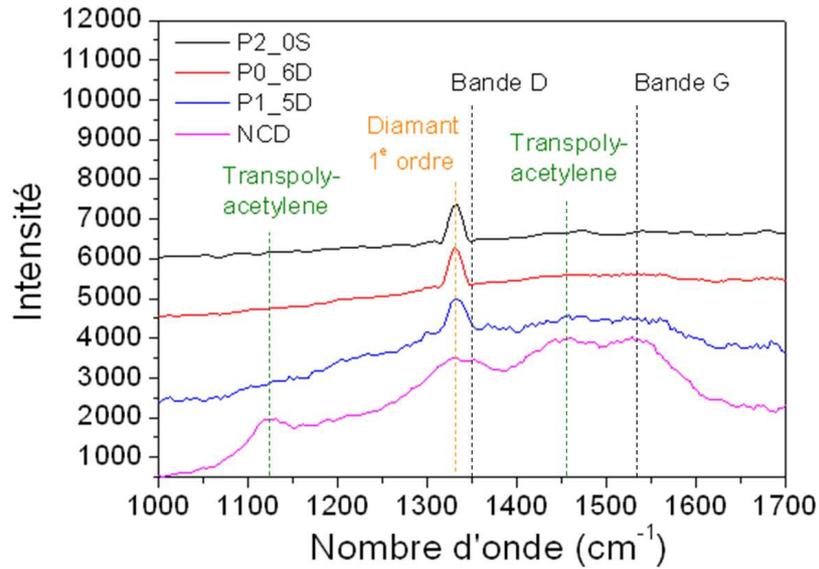


Figure 3.7 : Spectres Raman lissés des films référencés dans le tableau 3.2

La proportion de la phase diamant a été déterminée à partir de l'équation (3.5) en exploitant la raie du diamant et la bande G du graphite. Le tableau 3.3 présente la valeur des proportions de phase diamant de chaque film. En utilisant ces valeurs, nous avons évalué la masse volumique de ces films à partir de l'équation (3.7), où  $P_{sp^3}$  est la proportion de phase diamant dans le film et  $\rho_{film}$ ,  $\rho_{diamant}$  et  $\rho_{sp^2}$ , sont les masses volumiques du film, du diamant et du carbone  $sp^2$ .

$$\rho_{film} = \left( \frac{P_{sp^3}}{100} \right) \cdot \rho_{diamant} + \left( 1 - \frac{P_{sp^3}}{100} \right) \cdot \rho_{sp^2} \quad (3.7)$$

Pour la masse volumique du diamant nous avons utilisé  $3520 \text{ kg.m}^{-3}$  [Sahli1997]. La masse volumique de la phase  $sp^2$  peut être comprise entre  $1800$  et  $2300 \text{ kg.m}^{-3}$  suivant l'état cristallin de la phase  $sp^2$ . Nous avons choisi de prendre la moyenne des deux extrêmes pour le calcul de la masse volumique du film, soit  $2050 \text{ kg.m}^{-3}$ .

Tableau 3.3 : Mesure des rapports  $sp^3/sp^2$  des différents films de diamant et évaluation de leur masse volumique

Référence du film	Proportion de phase diamant dans le film (%)	Masse volumique du film ( $\text{Kg.m}^{-3}$ )
P2_0S	99,03	3506
P0_6D	99,61	3514
P1_5D	98,51	3498
NCD	96,78	3473

Les masses volumiques calculées à partir des proportions de phase  $sp^3$  sont légèrement inférieures à celles du diamant pur. Par exemple, la valeur de la masse volumique calculée pour le film NCD est différente de  $-1.34\%$  par rapport à celle du diamant. On commettrait donc une erreur de

1.34% sur la valeur du module d'Young en prenant pour son calcul, la valeur de la masse volumique du diamant à la place de celle du NCD. L'incertitude sur la valeur de la masse volumique d'un film de diamant polycristallin ou NCD n'est donc pas critique pour la détermination du module d'Young.

Mesures d'épaisseur des films de diamant synthétisés :

Nous avons mesuré l'épaisseur de chaque couche en diamant au voisinage de chaque réseau de poutres. Afin de contrôler l'homogénéité de l'épaisseur des poutres appartenant au même réseau, nous avons effectué une mesure en quatre points, autour du réseau, comme schématisé sur la figure 3.8.

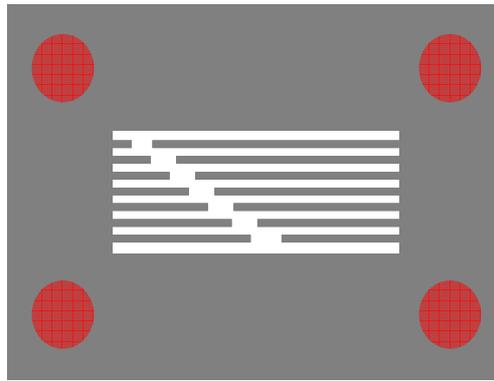


Figure 3.8 : Indication des points de mesures d'épaisseur des couches en diamant au voisinage des réseaux de poutres. Les points de mesures sont indiqués par les points rouges

Tableau 3.4 : Mesures des épaisseurs de chaque réseau de poutres

Référence film	Référence réseau	Mesure 1 (nm)	Mesure 2 (nm)	Mesure 3 (nm)	Mesure 4 (nm)	moyenne (nm)	Ecart-type (nm)
P2_0S	Réseau1	4588	4610	4711	4705	4653	64
	Réseau2	4422	4443	4390	4502	4439	47
P0_6D	Réseau1	2852	2814	2753	2788	2802	42
	Réseau2	2786	2798	2871	2765	2805	46
P1_5D	Réseau1	919	906	872	898	899	20
	Réseau2	902	894	898	910	901	7
NCD	Réseau1	3135	3009	3066	3084	3073	52
	Réseau2	2943	2886	2857	2972	2914	52

Les épaisseurs mesurées aux quatre coins d'un réseau de poutres sont reportées dans le tableau 3.4. Pour un film donné, les épaisseurs mesurées sont relativement bien homogènes. Par la suite nous considérerons les valeurs moyennes des points de mesures prises au voisinage d'un réseau de poutres.

### 3.3.c Mesures des propriétés de résonance

Nous nous sommes d'abord intéressés à l'évolution de la fréquence de résonance et du facteur de qualité des poutres diamant en fonction de leurs dimensions. Le tableau 3.5 présente les mesures des fréquences de résonance  $f_o$  et des facteurs de qualité  $Q$  effectuées sur le réseau 1 du film P2\_0S.

Nous avons choisi de caractériser les poutres de cet échantillon car comme nous l'avons évoqué dans la partie 3.3.a, ces dernières ne présentent pas de défauts géométriques liés à une sur-croissance du diamant le long de leur contour.

Tableau 3.5 : Valeurs des propriétés de résonance de poutres en diamant de largeur 50 $\mu$ m et d'épaisseur 4.6  $\mu$ m obtenues par calcul à partir du modèle de Sader et des sphères vibratoire et par mesures expérimentales

Longueur ( $\mu$ m)	Modèles				Mesures	
	fo (Hz)	fo_air_Sader (Hz)	Q_air_Sader	Q_air_sphere	fo (Hz)	Q
100	1255370,4	1253247,0	2002,8	1992,0		
200	313842,6	313235,6	1030,3	1073,4	300152,5	1526,7
300	139485,6	139183,7	684,5	708,8	116405,0	825,5
400	78460,6	78273,2	506,0	525,6	78187,0	572,8
500	50214,8	50083,8	397,0	416,1	51856,0	610,0
600	34871,4	34772,8	323,6	343,4	35824,0	344,0
700	25619,8	25541,8	271,0	291,8	27774,0	149,0
800	19615,2	19551,0	231,5	253,3	20354,0	276,0
900	15498,4	15445,0	200,9	223,5		
1000	12553,7	12507,0	176,6	199,7	13168,0	243,0
1100	10375,0	10334,0	156,8	180,4		
1200	8717,8	8681,9	140,5	164,3	8233,0	129,6
1300	7428,2	7395,9	126,8	150,7	7241,0	139,6
1400	6405,0	6375,7	115,2	139,2	6285,0	110,3
1500	5579,4	5579,6	105,2	129,2	5758,0	102,8
1600	4903,8	4879,2	96,6	120,5	4967,0	96,4
1700	4343,8	4321,1	89,1	112,8		
1800	3874,6	3853,4	82,4	106,0		
1900	3477,5	3457,7	76,6	99,9	3516,0	97,7
2000	3138,4	3119,8	71,4	94,5		

Dans ce tableau figurent aussi les valeurs théoriques des fréquences fondamentales des poutres dans le vide calculées à partir de l'équation (1.8) ainsi que leur fréquence de résonance théorique dans l'air calculée en utilisant le modèle de Sader présenté dans le chapitre 1. Les valeurs théoriques de la composante des pertes fluides du facteur de qualité des poutres ont été calculées de deux manières : à partir du modèle de Sader et à partir du modèle des sphères en vibration dans un fluide. La confrontation de nos valeurs expérimentales à ces calculs théoriques nous permettrons de vérifier que les pertes mécaniques de nos poutres en vibration dans l'air sont gouvernées par l'amortissement visqueux. Pour ces calculs, les valeurs des différents paramètres utilisés sont présentées dans le tableau 3.6.

Tableau 3.6 : Valeurs des différents paramètres utilisées pour les calculs des fréquences de résonance et des facteurs de qualité des poutres en diamant

E (GPa)	$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	$\rho_{\text{fluide}}$ (kg.m <sup>-3</sup> )	$\eta_{\text{fluide}}$	$\lambda_1$
1000	3517	1,2	19,4.10 <sup>-6</sup>	1,875

Nous pouvons constater, dans le tableau 3.5, que les fréquences de résonance propres dans le vide (colonne 2) sont très proches des valeurs des fréquences de résonance calculées à partir du modèle de Sader (colonne 3). Par ailleurs, les valeurs des fréquences de résonance mesurées sont fidèles au modèle théorique de Sader à  $\pm 10\%$ . De plus, les pertes par amortissement visqueux sont suffisamment faibles pour que les fréquences de résonance des poutres dans l'air soient peu différentes des fréquences propres dans le vide.

A partir des données du tableau 3.5, les figures 3.9a et b montrent l'évolution de la fréquence de résonance en fonction du rapport épaisseur/longueur<sup>2</sup> ( $e/L^2$ ) et du facteur de qualité des poutres en fonction de leur longueur, respectivement.

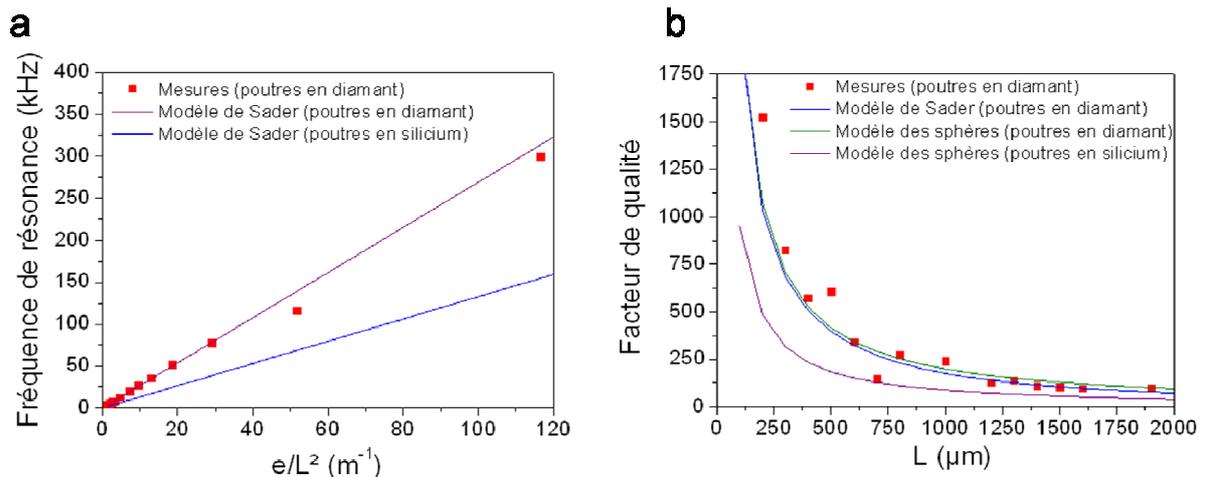


Figure 3.9 : a) Mesures des fréquences de résonance de poutres en diamant de différentes longueurs, confrontées aux valeurs théoriques des fréquences de résonance de poutres en diamant et en silicium, obtenues par le modèle de Sader. b) Mesures du facteur de qualité des mêmes poutres, confrontées aux valeurs théoriques obtenues par le modèle de Sader et le modèle des sphères vibratoires pour des poutres en diamant et en silicium

La figure 3.9a confirme que la fréquence augmente proportionnellement en fonction du rapport épaisseur/longueur<sup>2</sup> ( $e/L^2$ ) en adéquation avec l'équation (1.8). D'autre part, les calculs théoriques effectués pour des poutres en silicium montrent que leur fréquence de résonance est inférieure à celles de poutres identiques en diamant polycristallin. Suivant la valeur du module d'Young et de la masse volumique du film de diamant polycristallin, le rapport des fréquences de résonance de poutres en diamant sur des fréquences de résonance de poutres en silicium identiques est compris entre 1,8 et 2. Cela suggère qu'à géométries identiques, une poutre en diamant sera plus sensible à une variation de sa masse ou de masse volumique du milieu environnant qu'une poutre en silicium.

Les mesures de facteur de qualité des poutres se superposent bien avec les courbes théoriques calculées à partir du modèle des sphères vibratoires et du modèle de Sader qui décrivent les pertes mécaniques par amortissement visqueux. Cela confirme l'hypothèse suivant laquelle les pertes mécaniques prédominantes à l'air sont les pertes par amortissement visqueux. De la même manière que dans le cas des fréquences de résonance, les valeurs des facteurs de qualité des poutres en diamant ont été comparées à celles de poutres en silicium de dimensions identiques. Là encore, nous observons des valeurs supérieures pour les poutres en diamant d'un facteur compris entre 2 et 2.3. Un meilleur facteur de qualité implique un meilleur rapport signal sur bruit des poutres à leur fréquence de résonance et donc une meilleure limite de détection lorsque celles-ci sont utilisées pour des applications de détection. Doubler le facteur de qualité des poutres est donc significatif, surtout lorsqu'elles sont utilisées en milieu aqueux où l'amortissement visqueux affecte considérablement les propriétés de résonance.

Ainsi, les mesures des propriétés de résonance effectuées sur le réseau de poutres 1 du film P2\_OS ont permis de confirmer que les poutres fonctionnaient en régime faiblement amorti et que les pertes mécaniques étaient essentiellement des pertes par frottement visqueux. Cependant, l'influence de l'ancrage des poutres sur les pertes mécaniques augmente lorsque le rapport  $e/L$  augmente [Lochon2006]. A partir d'une certaine limite, les pertes par l'ancrage peuvent devenir prépondérantes sur les pertes par amortissement visqueux comme le montre la figure 3.10.

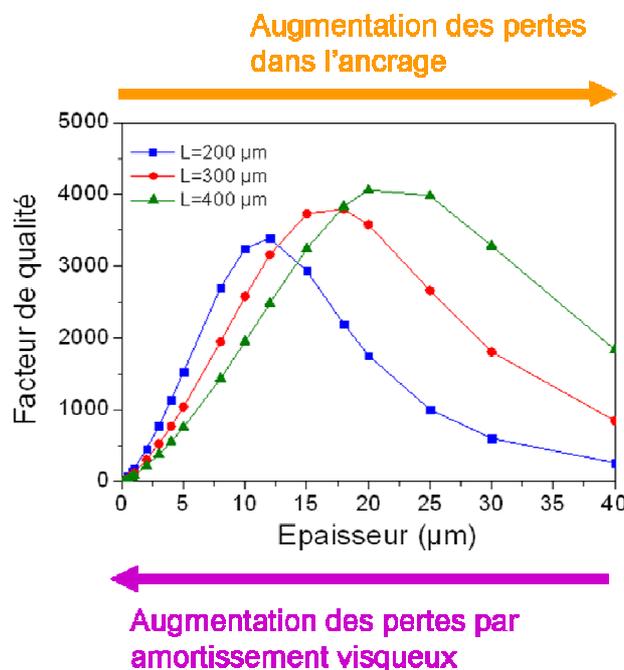


Figure 3.10 : Calculs des facteurs de qualité de trois poutres de longueurs différentes en fonction de leur épaisseur en prenant en compte les pertes mécaniques dans l'ancrage.

Dans notre cas, les mesures ont été effectuées sur des poutres dont la longueur est supérieure à 200  $\mu\text{m}$  et l'épaisseur inférieure à 5  $\mu\text{m}$ . D'après la figure 3.10, il est donc cohérent de négliger les pertes mécaniques dans l'ancrage par rapport aux pertes par amortissement visqueux.

### 3.4 Extraction du module d'Young des poutres à partir des mesures des propriétés de résonance

L'extraction du module d'Young des différents films en diamant décrits précédemment, a été effectuée, en mesurant la fréquence de résonance de poutres en diamant de différentes longueurs. Nous avons vu dans la partie précédente que les mesures des propriétés de résonance suivaient bien la tendance imposée par le modèle théorique de Sader appliqué à une poutre rectangulaire. Cette tendance est linéaire en fonction du rapport  $e/L^2$  et de pente dépendante du module d'Young du film constituant les poutres. Cependant, ces caractérisations ont été effectuées sur des poutres du film P2\_0S qui ne présentent pas de défauts liés à une sur-croissance du diamant sur le contour des motifs. Les autres films présentent ce genre de défauts. La figure 3.11 compare l'évolution de la fréquence de résonance de poutres du réseau 1 du film P1\_5D avec la fréquence de résonance théorique calculée à partir du modèle de Sader. Pour ces calculs, les valeurs des paramètres présentés dans le tableau 3.6 ont été utilisées. Cette figure montre que les fréquences de résonance mesurées sont significativement plus importantes que les fréquences attendues théoriquement. Le fait que l'évolution de la fréquence de résonance des poutres reste linéaire en fonction du rapport  $e/L^2$  suggère que la sur-croissance de diamant sur le contour des poutres contribue à augmenter l'épaisseur équivalente d'une poutre. Cela explique les valeurs de fréquences de résonance plus élevées que celles qui sont attendues.

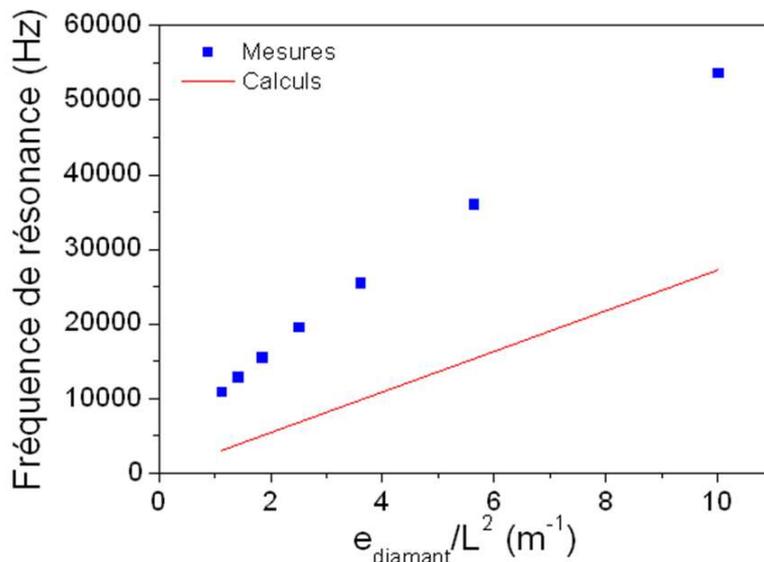


Figure 3.11 : Influence de la sur-croissance du diamant en périphérie des poutres sur leur fréquence de résonance

Nous avons mis en évidence ici que les défauts liés à la sur-croissance du diamant le long des contours de motifs micro-structurés par ensemencement sélectif de nano-particules de diamant induisaient un décalage significatif de la fréquence de résonance des poutres. Il apparaît donc

nécessaire de corriger ce décalage car autrement les mesures des modules d'Young seraient faussées de manière importante.

Une deuxième source de défauts que nous avons identifiée était liée à la sur-gravure du substrat sous l'encastrement des poutres, au cours de leur libération. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la libération des réseaux de poutres était réalisée par gravure RIE isotrope du substrat par la face avant. Pour s'assurer d'une libération complète des structures, ce procédé de libération impliquait de sur-graver le substrat, sous l'ancrage des poutres. Il en résulte qu'une partie de la couche de diamant en dehors des poutres se retrouvait suspendue au lieu d'être attachée au substrat comme l'illustre la figure 3.12. Cela a pour conséquence de diminuer la fréquence de résonance des structures par rapport à ce qu'elle devrait être sans sur-gravure.

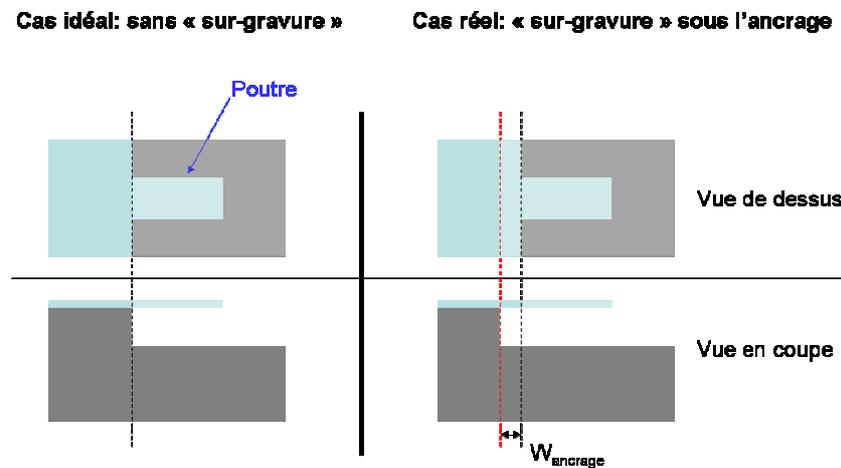


Figure 3.12: Illustration de la sur-gravure du substrat sous l'ancrage des poutres

La détermination précise du module d'Young des couches en diamant à partir des mesures de fréquences de résonance des réseaux de poutres nécessite de prendre en compte l'impact de ces défauts géométriques sur les fréquences de résonance. Pour cela, dans les deux parties suivantes, nous établirons deux formules analytiques permettant d'approcher la variation relative de fréquence de résonance d'une poutre induite, respectivement, par la sur-gravure sous son encastrement et par la présence de sur-croissance de diamant le long de son contour. Pour cela, nous effectuerons deux séries de simulations numériques par élément fini sous le logiciel COVENTOR<sup>TM</sup> en faisant varier différents paramètres géométriques que nous définirons. Les formules établies permettront d'interpoler la variation relative de fréquences de résonance sur le domaine des paramètres géométriques définis. Cela permettra ensuite de corriger la pente de l'évolution de la fréquence de résonance en fonction du rapport  $e/L^2$  afin d'extraire le module d'Young correspondant.

### 3.4.a Prise en compte des effets de sur-gravure au niveau de l'encastrement des poutres

Pour déterminer l'impact de la sur-gravure au niveau de l'encastrement des poutres, nous avons effectué une première série de simulations numériques par éléments finis, sous le logiciel

COVENTOR™. Pour cela nous avons utilisé la géométrie définie dans la figure 3.13 où sont présentés trois des quatre paramètres géométriques utilisés : la longueur  $L$  de la poutre, sa largeur  $l$  et la distance de sur-gravure  $W_{\text{ancrage}}$  sous son encastrement. Nous considérerons quatrième paramètre l'épaisseur  $e$  de la poutre.

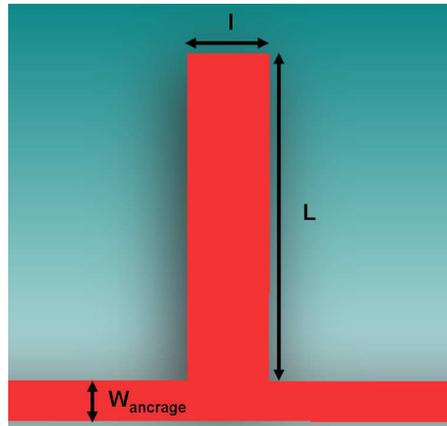


Figure 3.13 : Illustration des paramètres de simulation utilisés pour déterminer l'influence de la sur-gravure sur la fréquence de résonance d'une poutre

La figure 3.14 présente les résultats de ces simulations sous la forme de variations relatives de fréquence de résonance entre des poutres à encastrement sur-gravé et des poutres à encastrement idéal. Ces données sont représentées en fonction de la distance sur-gravée par rapport à l'encastrement des poutres pour différentes épaisseurs (figure 3.14a), longueurs (figure 3.14b) et largeurs (figure 3.14c).

Sur l'ensemble de ces courbes, nous pouvons observer que la variation relative de fréquence de résonance d'une poutre décroît lorsqu'on augmente la distance sur-gravée par rapport à l'encastrement de la poutre, comme nous nous y attendions. Ces tendances peuvent toutes être approchées, sous le logiciel Origin8™, par une fonction exponentielle décroissante (équation (3.8)). Nous approcherons donc l'évolution relative de fréquence de résonance d'une poutre ( $\Delta f/f_o$ ), exprimée en pourcentage, par une fonction exponentielle décroissante dont les paramètres  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont dépendants des paramètres  $L$ ,  $l$  et  $e$ . L'expression des paramètres  $A$ ,  $B$  et  $C$  est exprimée plus loin par l'équation (3.9) et le tableau 3.8.

$$\frac{\Delta f}{f_o} = A(L, l, e) \exp\left(\frac{W_{\text{ancrage}}}{B(L, l, e)}\right) + C(L, l, e) \quad (3.8)$$

Nous pouvons observer sur la figure 3.14a, que l'épaisseur de la structure a peu d'impact sur la variation relative de la fréquence de résonance. En revanche, l'influence de la longueur et de la largeur est non négligeable et nécessite d'être prise en compte. Pour approcher analytiquement les paramètres  $A$ ,  $B$  et  $C$  en fonction de la géométrie de la poutre considérée, une série de simulations numériques a été effectuée en utilisant 4 largeurs, 4 longueurs et 5 distances sur-gravées dans l'ancrage. Comme

nous avons observé que l'épaisseur avait peu d'impact sur la gamme considérée, nous n'avons pas pris ce paramètre en compte dans notre jeu de simulations. Les valeurs des différents paramètres utilisés dans ce jeu de simulation sont présentées dans le tableau 3.7.

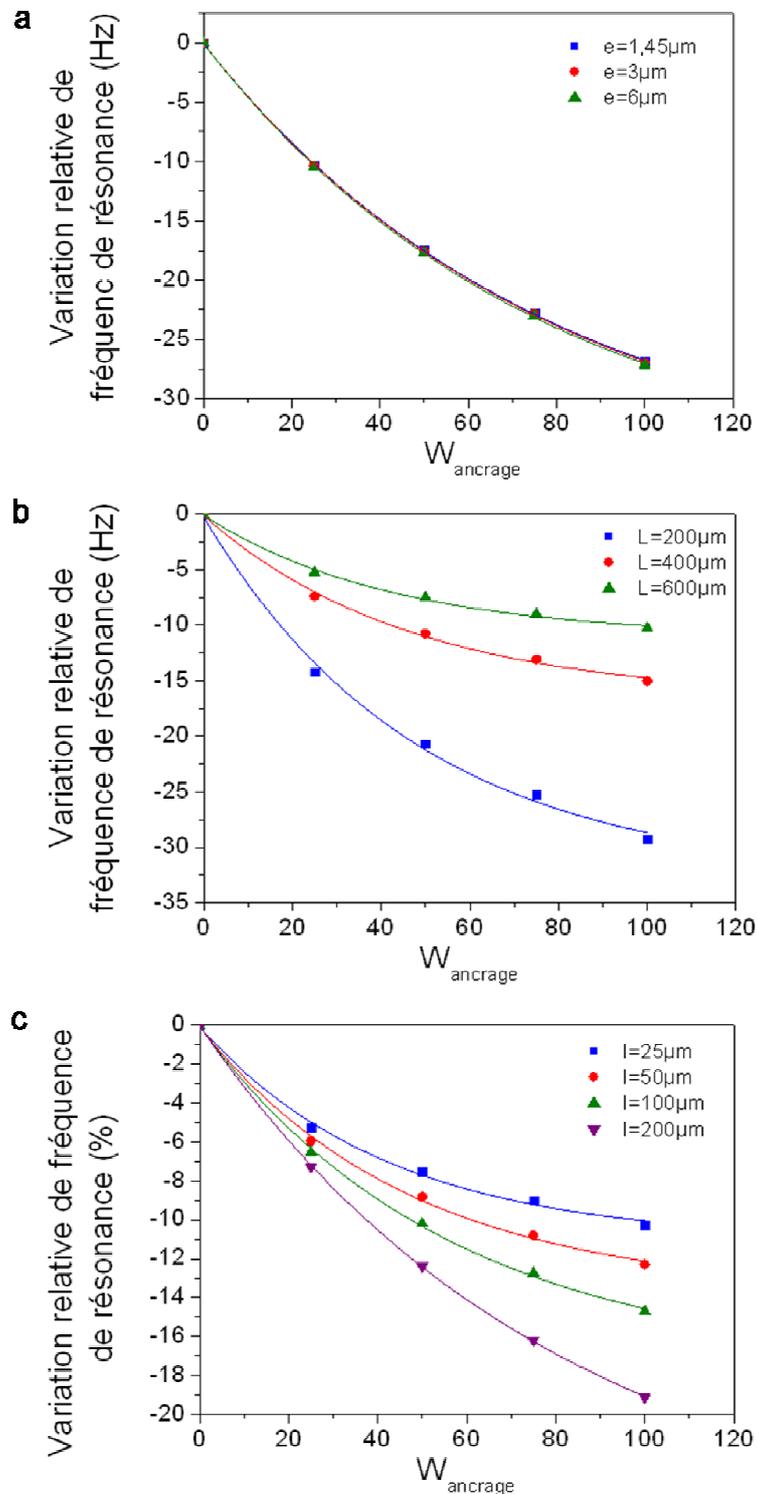


Figure 3.14 : Variations relatives de fréquence de résonance d'une poutre à encastrement sur-gravé par rapport à une poutre à encastrement idéal en fonction a) de son épaisseur, b) de sa longueur et c) de sa largeur

Tableau 3.7 : Valeurs des paramètres utilisés pour la détermination des paramètres A, B et C de l'équation (3.8)

		Longueurs L (μm)																			
		200					400					600					800				
		W <sub>ancrage</sub> (μm)					W <sub>ancrage</sub> (μm)					W <sub>ancrage</sub> (μm)					W <sub>ancrage</sub> (μm)				
Largeurs (μm)	50	0	25	50	75	100	0	25	50	75	100	0	25	50	75	100	0	25	50	75	100
	70	0	25	50	75	100	0	25	50	75	100	0	25	50	75	100	0	25	50	75	100
	100	0	25	50	75	100	0	25	50	75	100	0	25	50	75	100	0	25	50	75	100
	200	0	25	50	75	100	0	25	50	75	100	0	25	50	75	100	0	25	50	75	100

Sur les gammes des valeurs obtenues, nous avons pu approcher, sous le logiciel Origin8<sup>TM</sup>, les paramètres A, B et C de l'équation (3.8) par des fonctions rationnelles dont l'expression générale est décrite par l'équation (3.9) :

$$F_{rationnelle} = \frac{Z_o + A_{n1}L + B_{n1}l + B_{n2}l^2 + B_{n3}l^3}{1 + A_{d1}L + A_{d2}L^2 + A_{d3}L^3 + B_{d1}l + B_{d2}l^2} \quad (3.9)$$

Le tableau 3.8, présente les valeurs des coefficients des fonctions rationnelles obtenues pour les paramètres A(L,l), B(L,l) et C(L,l).

Tableau 3.8 : Valeurs des coefficients des fonctions rationnelles approchant les paramètres A, B et C

Fonctions	A	B	C
Coefficients			
Z <sub>o</sub>	16,9	33,1	-177
A <sub>n1</sub>	-0,0470	-0,0377	0,461
B <sub>n1</sub>	1,62153	0,09916	-16,65369
B <sub>n2</sub>	-0,00816	-0,00244	0,08032
B <sub>n3</sub>	1,88.10 <sup>-5</sup>	1,25.10 <sup>-5</sup>	-1,82.10 <sup>-4</sup>
A <sub>d1</sub>	0,00122	-8,47.10 <sup>-4</sup>	0,09381
A <sub>d2</sub>	1,81.10 <sup>-5</sup>	-4,90.10 <sup>-7</sup>	-2,76.10 <sup>-5</sup>
A <sub>d3</sub>	-1,75.10 <sup>-8</sup>	1,01.10 <sup>-9</sup>	-1,03.10 <sup>-10</sup>
B <sub>d1</sub>	0,00814	-0,00697	0,09242
B <sub>d2</sub>	-2,37.10 <sup>-5</sup>	3,17.10 <sup>-5</sup>	-2,62.10 <sup>-4</sup>

Par la suite, la variation relative de fréquence de résonance d'une poutre présentant une surgravure sous son encastrement pourra être approchée par rapport à la fréquence de résonance d'une poutre à encastrement idéal par l'équation (3.10) où  $A(L,l)$ ,  $B(L,l)$  et  $C(L,l)$  sont donnés dans le tableau 3.8.

$$\left(\frac{\Delta f}{f_o}\right)_{\text{ancrage}} = A(L,l) \exp\left(\frac{W_{\text{ancrage}}}{B(L,l)}\right) + C(L,l) \quad (3.10)$$

Pour la détermination du module d'Young, les équations (3.10) et (3.11) permettront de corriger les effets de surgravure sous l'encastrement des poutres qui autrement fausseraient la mesure. Pour illustrer la gamme de valeurs de variation relative de fréquence de résonance induite par des surgravures sous l'encastrement, nous avons considéré le réseau de poutres 1 du film P2\_0S. Ce réseau a été considéré dans ce cas car les poutres ne présentent pas de défaut d'ex-croissance de diamant le long de leur encastrement. En revanche, la distance de surgravure moyenne, mesurée par imagerie MEB, est de 24µm. Le tableau 3.9 présente les valeurs des fréquences mesurées, de la variation relative de fréquence de résonance calculée à partir de l'équation (3.10) et les valeurs de la fréquence de résonance corrigée calculées à partir de l'équation (3.11).

$$(f_o)_{\text{mesurée}} = (f_o)_{\text{mesurée}} \left[ 1 - \frac{\left(\frac{\Delta f}{f_o}\right)_{\text{ancrage}}}{100} \right] \quad (3.11)$$

Tableau 3.9 : Valeurs des fréquences de résonance du réseau 1 du film P2\_0S avant et après correction de l'influence de la surgravure sous l'ancrage

Longueur (µm)	f <sub>o</sub> mesurée (µm)	Δf/f <sub>o</sub> (%)	f <sub>o</sub> corrigée (Hz)	f <sub>o</sub> théorique (Hz)	Δf/f <sub>o</sub> après correction (%)
600	35348,26	-5,497	37793,125	37471,836	0,86
500	50901,494	-6,177	55059,234	53959,444	2,03
400	79533,584	-7,487	84041,183	84311,632	-0,32

Ce tableau montre des variations relatives de fréquence de résonance comprises entre -5 et -10% dues aux surgravures sous l'encastrement des poutres. Il est donc important de prendre en compte l'effet de la surgravure sous l'encastrement, d'autant plus que l'erreur que l'on commet sur le module d'Young est le double de l'erreur commise sur la fréquence de résonance. Après correction, nous pouvons constater que l'erreur relative par rapport à la fréquence théorique est significativement réduite.

### 3.4.b Prise en compte d'ex-croissance de diamant sur le contour des poutres

La présence d'ex-croissances de diamant sur le contour des poutres a pour conséquence d'augmenter leur fréquence de résonance par rapport à une poutre rectangulaire idéale. Comme les films sont monocouches, cela revient à considérer que ces poutres sont équivalentes à des poutres rectangulaires idéales équivalentes d'épaisseur apparente plus importante que l'épaisseur de la couche de diamant. De la même manière que dans la partie précédente, nous établirons une formule analytique à partir d'une série de simulations effectuées sous le logiciel COVENTOR™. Cela permettra, par la suite, de corriger l'effet d'ex-croissances de diamant sur le contour des poutres. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 2, les réseaux de poutres présentant des ex-croissances de diamant sur leur contour ont été fabriqués par croissance sélective de nano-particules de diamant déposées sélectivement au fond de moules en silicium. La présence d'ex-croissances de diamant sur leur contour est due à la croissance du film de diamant sur les parois verticales du moule en silicium au cours de sa synthèse. Pour cela, nous pouvons considérer que la hauteur de l'ex-croissance de diamant correspond à la somme de la profondeur du moule et de l'épaisseur du film de diamant. Leur largeur au sommet, quant à elle, correspond à deux fois l'épaisseur du film.

Pour déterminer la relation entre l'épaisseur de la couche en diamant et l'épaisseur apparente de la poutre rectangulaire équivalente à la poutre avec présence d'ex-croissance de diamant, nous avons effectué une série de simulations en faisant varier l'épaisseur de la couche de diamant  $e_{diamant}$ , la longueur  $L$  et la largeur  $l$  de la poutre ainsi que la profondeur des moules  $P$ . Cela nous permettra d'obtenir une relation entre l'épaisseur de la couche de diamant et l'épaisseur apparente de la poutre décrite par l'équation (3.12) où  $e_{eq}$ ,  $e_{diamant}$  sont l'épaisseur apparente de la poutre et l'épaisseur du film de diamant, respectivement,  $P_{moule}$  est la profondeur du moule,  $L$  est la longueur de la poutre et  $\Omega$  est la variation relative de fréquence de résonance (en %) entre une poutre idéale d'épaisseur  $e_{diamant}$  et une poutre avec présence d'ex-croissances de diamant de même épaisseur de film.

$$e_{eq} = \left[ \frac{\Omega(L, l, e_{diamant}, P_{moule})}{100} + 1 \right] e_{diamant} \quad (3.12)$$

Le tableau 3.10 présente le jeu de paramètres ( $L$ ,  $e_{diamant}$ ,  $P_{moule}$ ) utilisés pour cette série de simulations numériques.

Tableau 3.10 : Paramètres longueur  $L$ , épaisseur de diamant  $e_{diamant}$  et profondeur des moules utilisés pour déterminer l'influence de la sur-croissance du diamant sur le contour des poutres, sur leur fréquence de résonance en fonction de ces paramètres

Longueurs ( $\mu\text{m}$ )	200	300	400	600	1200
Epaisseur de la couche ( $\mu\text{m}$ )	1,0	1,5	2,0	2,5	3,5
Profondeur du moule ( $\mu\text{m}$ )	1,0	3,0	6,0	8,0	12,0

La figure 3.15 présente le modèle 3-dimensions utilisé sous le logiciel COVENTOR™ pour une poutre rectangulaire idéale et pour une poutre avec présence d'ex-croissances de diamant. Nous avons modélisé les ex-croissances par un contour en diamant de propriétés identiques à celui constituant la poutre idéale dont la hauteur et la largeur au sommet correspondent à une fois et deux fois l'épaisseur de la couche en diamant, respectivement.

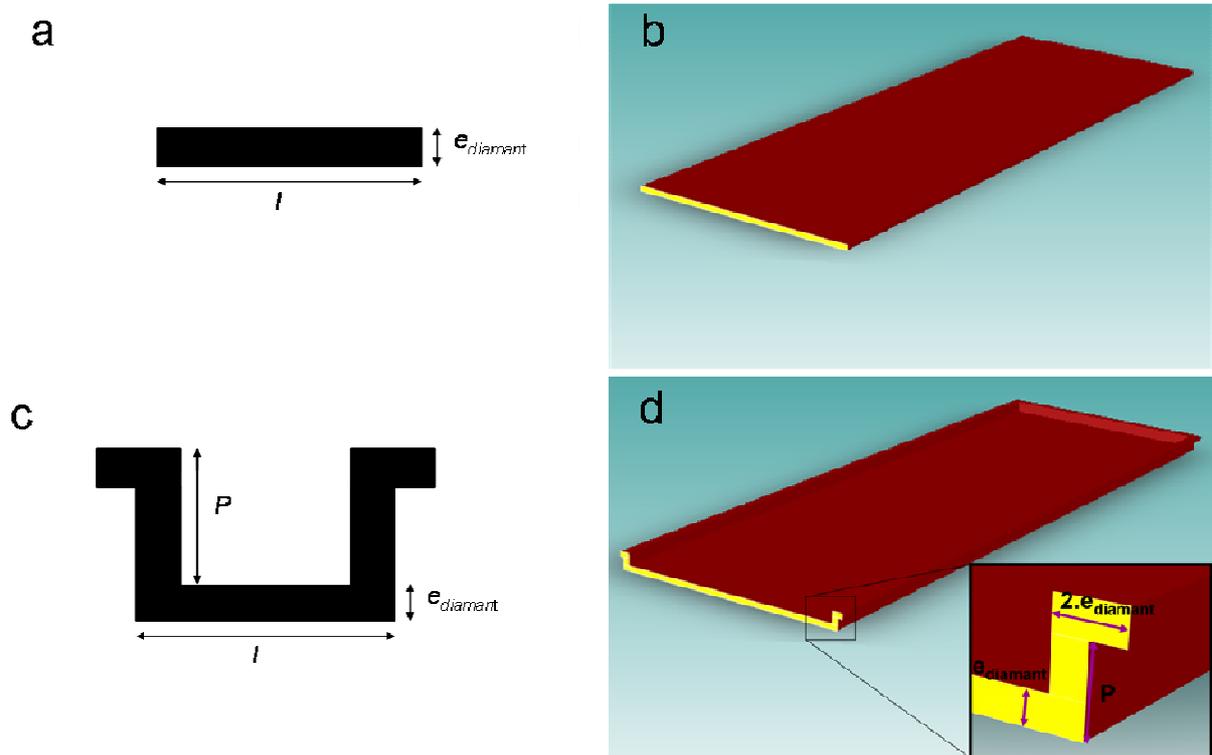


Figure 3.15 : a) Section d'une poutre à géométrie rectangulaire, b) Modèle 3D d'une poutre à géométrie rectangulaire, c) Section d'une poutre présentant des rivets sur son contour et d) Modèle 3D d'une poutre des rivets sur son contour

La figure 3.16 présente les résultats des différentes simulations effectuées en faisant varier l'épaisseur du film de diamant et la longueur des poutres dans le cas particulier où la profondeur des moules a été considérée égale à celle de l'épaisseur du film de diamant. Cette figure présente l'évolution de l'écart relatif  $\Omega(e_{\text{diamant}})$  entre la fréquence de résonance d'une poutre avec ex-croissances et la fréquence de résonance d'une poutre de dimensions identiques sans ex-croissance, en fonction de l'épaisseur du film et pour différentes longueurs de poutres.

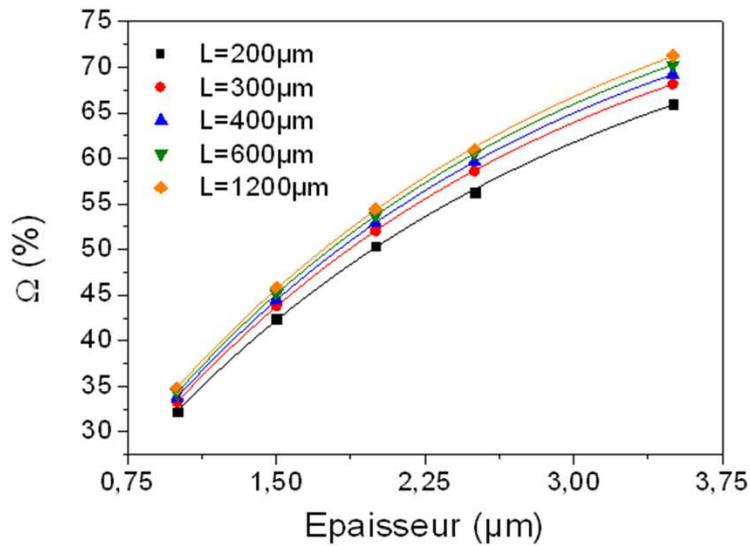


Figure 3.16: Variation du paramètre  $\Omega$  en fonction de l'épaisseur du film de diamant  $e_{diamant}$

L'écart relatif  $\Omega(e_{diamant})$  pour une longueur de poutre fixée, augmente de manière non linéaire et relativement importante en fonction de l'épaisseur du film de diamant. Cette évolution a été approchée par une fonction exponentielle croissante, sous le logiciel ORIGIN8, pour chaque longueur de poutre. Son expression est formulée par l'équation (3.13) où les coefficients  $A(L)$ ,  $B(L)$  et  $C(L)$  sont dépendants de la longueur de la poutre.

$$[\Omega(L, e_{diamant})]_{e_{diamant}=P_{moule}} = A(L) \exp\left(\frac{e_{diamant}}{B(L)}\right) + C(L) \quad (3.13)$$

Ces paramètres dont les valeurs en fonction de la longueur des poutres sont représentées dans le tableau 3.11 ont été approchés par les équations (3.14), (3.15) et (3.16), respectivement, en utilisant le logiciel *Origin8<sup>TM</sup>*.

Tableau 3.11 : Valeurs des paramètres A, B et C de l'équation (3.13) pour cinq longueurs de poutre

	200	300	400	600	1200
A	-77,74	-80,72	-82,08	-83,32	-84,13
B	-2,1715	-2,1715	-2,1715	-2,1715	-2,1715
C	81,27	84,21	85,59	86,88	87,88

$$A(L) = 20,4 \exp\left(\frac{-L}{169,22}\right) - 84,05 \quad (3.14)$$

$$B(L) = -2,1715 \quad (3.15)$$

$$C(L) = -19,21 \exp\left(\frac{-L}{183,59}\right) + 87,80 \quad (3.16)$$

Les simulations présentées sur la figure 3.16 ont toutes été effectuées pour une largeur  $l$  de  $50\mu\text{m}$ . Pour déterminer l'influence de la largeur nous avons effectué une série de simulations en faisant varier  $l$  de  $25$  à  $200\mu\text{m}$  pour des longueurs fixes de poutres. La figure 3.17 présente la variation du rapport  $\Omega(l)/\Omega(l=50\mu\text{m})$  en fonction de la variation de la largeur de la poutre.

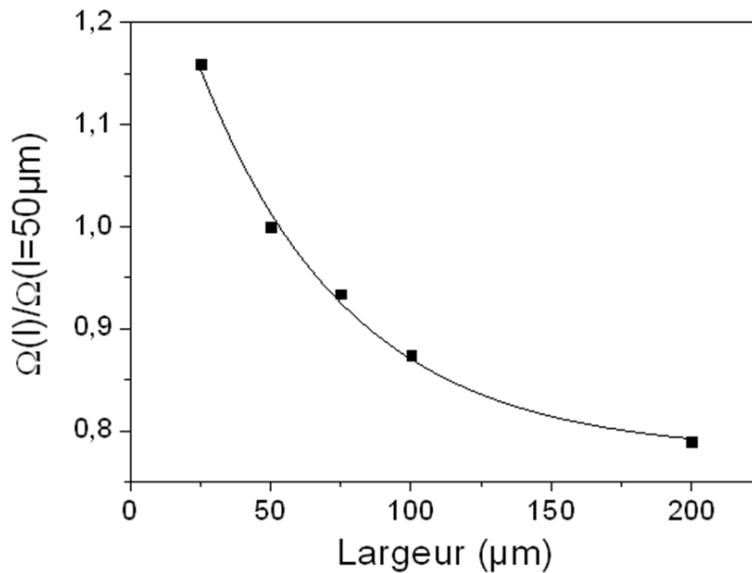


Figure 3.17 : Variation du rapport  $\Omega(l)/\Omega(l=50\mu\text{m})$  en fonction de la largeur d'une poutre

Comme le montre cette figure, la variation du rapport  $\Omega(l)/\Omega(l=50\mu\text{m})$  peut être représentée par une fonction exponentielle décroissante dont l'expression est décrite par l'équation (3.17).

$$\frac{\Omega(l)}{\Omega(l=50\mu\text{m})} = 0.602 \exp\left(\frac{l(\mu\text{m})}{53.3}\right) - 0.778 \quad (3.17)$$

Cette tendance est identique quelle que soit la longueur de la poutre sur la gamme de valeurs considérées. C'est pourquoi, l'influence de la largeur sur  $\Omega$  pourra être prise en compte en multipliant l'équation (3.13) qui décrit le comportement de  $\Omega$  par rapport à l'épaisseur et la longueur de la poutre par le rapport  $\Omega(l)/\Omega(l=50\mu\text{m})$  décrit par l'équation (3.17).

La figure 3.18 présente l'évolution de  $\Omega$  en fonction de la profondeur du moule  $P$  pour une poutre de longueur 300  $\mu\text{m}$  et d'épaisseur de film 1,5 $\mu\text{m}$ .

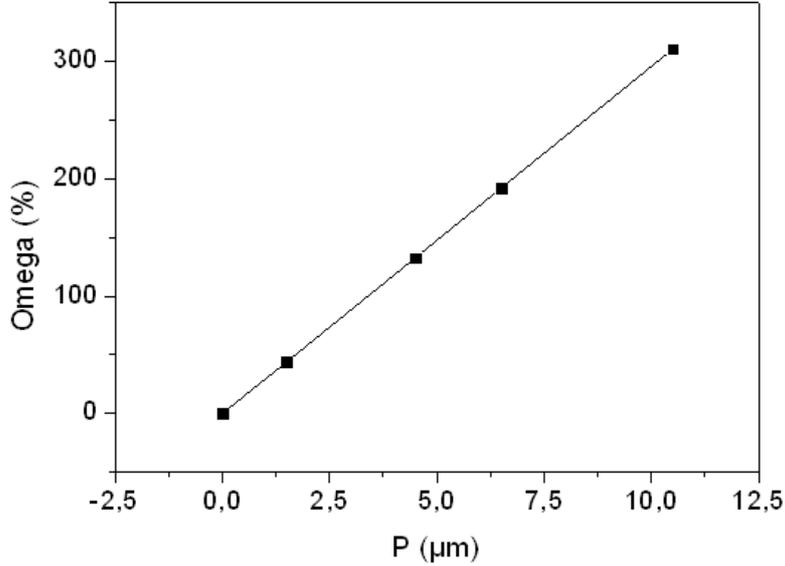


Figure 3.18 : Variation du paramètre  $\Omega$  en fonction de la profondeur du moule de silicium  $P$

Il semble clair que cette courbe peut être représentée par une relation linéaire. Cela implique que la dépendance de  $\Omega$  par rapport au paramètre  $P$  peut être prise en compte en multipliant  $\Omega(L, e_{\text{diamant}}, l, P = e_{\text{diamant}})$  défini par les équations (3.13) et (3.17) par le rapport  $P/e_{\text{diamant}}$  (équation (3.18)).

$$\Omega(L, e_{\text{diamant}}, l, P) = \frac{P}{e_{\text{diamant}}} \Omega(L, e_{\text{diamant}}, l, P = e_{\text{diamant}}) \quad (3.18)$$

En résumé, l'ensemble des simulations effectuées pour prendre en compte l'effet des ex-croissances de diamant sur le contour des poutres, présent sur les réseaux de poutres P0\_6D, P1\_5D et NCD nous a permis d'aboutir à une expression qui permet de calculer la variation relative de fréquence de résonance entre une poutre avec ex-croissances et une poutre idéale d'épaisseur de film identique. Cette relation prend en compte l'influence des paramètres géométriques de la poutre : longueur, largeur, épaisseur du film de diamant et profondeur du moule utilisé.

$$\Omega(L, e_{\text{diamant}}, l, P) = \left( \frac{P(\mu\text{m})}{e_{\text{diamant}}(\mu\text{m})} \right) \cdot \left( \left( 20,4 \exp\left(\frac{L(\mu\text{m})}{169,22}\right) - 84,05 \right) \exp\left(\frac{e_{\text{diamant}}(\mu\text{m})}{2,1715}\right) - 19,21 \exp\left(\frac{L(\mu\text{m})}{183,59}\right) + 87,80 \right) \cdot \left( 0,602 \exp\left(\frac{l(\mu\text{m})}{53,3}\right) - 0,778 \right) \quad (3.19)$$

Pour l'extraction du module d'Young des différents films de diamant à partir des fréquences de résonance, la prise en compte de l'effet des ex-croissances et de la distance de sur-gravure est indispensable et pourra être effectuée à partir des équations (3.19) et (3.12), respectivement.

### 3.3.c Extraction du module d'Young des différentes couches en diamant

L'extraction du module d'Young des différentes couches réalisées a été effectuée selon la démarche suivante :

Tout d'abord, les mesures de fréquence de résonance des poutres effectuées pour chaque réseau ont été représentées en fonction du rapport (épaisseur du film/longueur<sup>2</sup>) de chaque poutre. Comme la fréquence propre d'une poutre rectangulaire est proportionnelle à ce rapport, les points de mesures peuvent être représentés par une droite dont la pente est dépendante du module d'Young selon la relation suivante (équation (3.20)) :

$$pente = \frac{1.875^2}{2\pi} \sqrt{\frac{E^*}{12\rho}} \quad (3.20)$$

De cette équation, il en découle qu'une erreur relative sur le module d'Young est le double de celle commise sur la pente (équation (3.21)).

$$\frac{\Delta E}{E} = 2 \frac{\Delta pente}{pente} \quad (3.21)$$

Il est donc nécessaire de corriger un maximum de décalages en fréquence induits par des facteurs géométriques comme décrit précédemment. Pour cela, nous avons établi l'équation (3.12) qui permet de déterminer l'épaisseur apparente d'une poutre avec présence d'ex-croissances de diamant. L'équation (3.11) permet, quant à elle, de corriger le décalage de la fréquence de résonance induit par la sur-gravure du substrat sous l'ancrage. Le tableau 3.12 présente les mesures de distance de sur-gravure et de hauteur d'ex-croissances de diamant effectuées pour chaque film.

Tableau 3.12: mesures de la distance de sur-gravure et de hauteur de sur-croissance effectuées sur chaque film

Film	P2_0S	P0_6D	P1_5D	NCD
Distance de sur-gravure (µm)	24	47	21	45
Hauteur des ex-croissances (µm)	0	9.5	2.8	9.1

A partir de la hauteur des ex-croissances de diamant, mesurées par imagerie MEB et par profilométrie optique, et des dimensions des poutres, l'épaisseur équivalente de chaque poutre est déterminée à partir des équations (3.12) et (3.19). Ceci permettra de recalculer le rapport  $e_{eq}/L^2$  pour

chaque réseau de poutres. La valeur des fréquences de résonance a été ensuite corrigée de l'impact de la sur-gravure sous l'ancrage en utilisant les équations (3.10) et (3.11) :

$$f_o^{corrigée} = f_o^{mesurée} \left( 1 - \frac{\left( \frac{\Delta f_o}{f_o} \right)_{\text{ancrage}}}{100} \right) \quad (3.22)$$

Dans l'équation (3.22),  $f_o^{corrigée}$  et  $f_o^{mesurée}$  correspondent aux fréquences mesurées et corrigées de l'influence de la sur-gravure sous l'ancrage, respectivement.  $(\Delta f_o/f_o)_{\text{ancrage}}$  est la variation relative de fréquence de résonance entre une poutre avec ancrage surgravé et une poutre à ancrage idéal calculée à partir de la formule ().

Le module d'Young des poutres pourra être extrait à partir de la pente des courbes corrigées des fréquences de résonance en fonction du rapport  $e_{\text{eq}}/L^2$  en utilisant de l'équation (3.23)

$$E^* = \frac{48\pi^2 \rho_{\text{film}} \text{pente}_{\text{corrigée}}^2}{1.875^4} \quad (3.23)$$

Comme la largeur des poutres n'est pas négligeable par rapport à la longueur des poutres, le module d'Young apparent  $E^*$  des poutres n'est pas égal au module d'Young du film mais est lié à lui par la relation décrite par l'équation (2.24), où  $\nu$  est le coefficient de Poisson ( $\nu_{\text{diamant}}=0,7-0,1$  [Djemia2001]).

$$E^* = \frac{E}{1-\nu^2} \quad (3.24)$$

La figure 3.19 présente les courbes des fréquences de résonance des poutres de chaque réseau de poutres étudié, représentées en fonction du rapport  $(e_{\text{film}}/L^2)$ . Sur chaque courbe est indiquée sa pente obtenue par une régression linéaire.

Les valeurs des modules d'Young extraites à partir des courbes ci-dessus sont présentées dans le tableau (3.13).

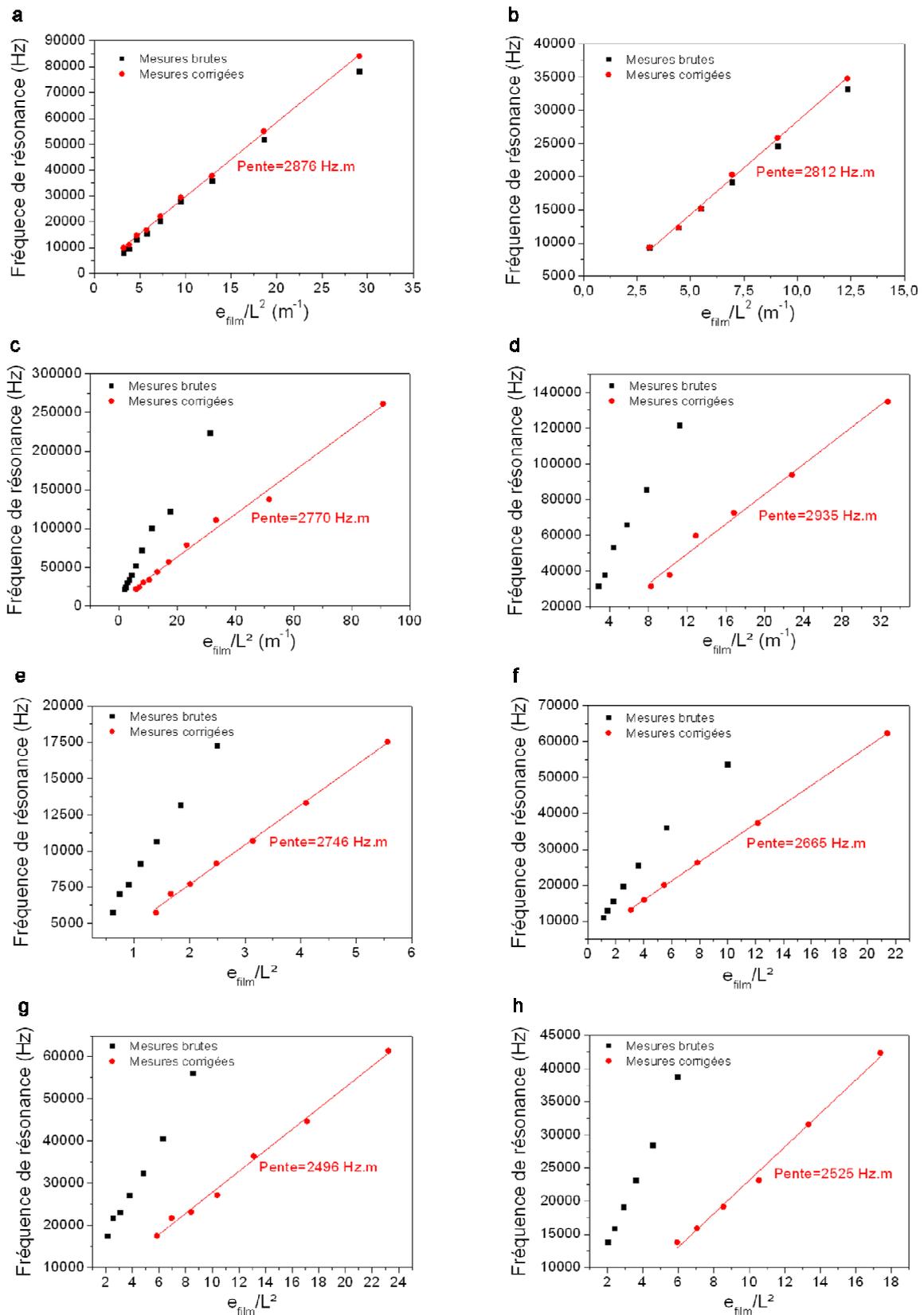


Figure 3.19: Fréquences de résonances des poutres des réseaux 1 et 2 du film P2\_OS (a et b), des réseaux 1 et 2 du film P0\_6D (c et d), des réseaux 1 et 2 du film P1\_5D (e et f) et des réseaux 1 et 2 du film NCD (g et h), représentées en fonction de leur rapport  $e_{\text{film}}/L^2$

Tableau 3.13 : Valeurs des modules d'Young des différents films extraits à partir des mesures des fréquences de résonance des poutres de chaque réseau

Film	Réseau	E* (GPa)	E (GPa)	Moyennes E (GPa)	Ecart-type (GPa)
P2_0S	Réseau 1	1115,0	1103,9	1079,6	34,4
	Réseau 2	1065,9	1055,3		
P0_6D	Réseau 1	1032,7	1022,3	1085,0	88,6
	Réseau 2	1159,3	1147,7		
P1_5D	Réseau 1	1010,2	1000,0	970,9	41,1
	Réseau 2	951,4	941,9		
NCD	Réseau 1	828,5	820,3	829,5	13,0
	Réseau 2	847,2	838,7		

Une dégradation du module d'Young assez marquée est obtenue en diminuant le rapport  $sp^3/sp^2$ . Nous remarquons que le film synthétisé dans le réacteur SEKI a un module d'Young très proche de celui du film synthétisé dans le réacteur DIADEME à 0.6% de méthane, bien qu'il ait été synthétisé avec un taux de méthane de 2%. Cela est cohérent avec le fait qu'un film synthétisé sous forte densité de puissance a une meilleure qualité cristalline qu'un film synthétisé sous plus faible densité de puissance comme il l'a été reporté dans la littérature [Williams2011]. D'autre part, la valeur du module d'Young obtenue sur ces deux films est très proche de la valeur du module d'Young du diamant monocristallin (1200 GPa). Cela suggère que les performances de ces poutres en régime dynamique sont très proches de celles de poutres en diamant monocristallin à 2 ou 3% près. Le film NCD, en revanche, a un module d'Young bien inférieur au module d'Young des films de diamant polycristallin. Les fréquences de résonance des poutres en matériau NCD auront des fréquences de résonance dégradées de 16% par rapport à des poutres en diamant monocristallin. L'évolution du module d'Young observée ici est, d'autre part, cohérente avec la tendance observée par [Williams2011].

Nous avons caractérisé jusqu'à présent, les propriétés de résonance de poutres en diamant monocouches. Or, dans le chapitre 2, nous avons décrit la fabrication de poutres de première et deuxième générations qui intègrent des pistes métalliques le long de leur contour pour permettre leur actionnement par force de Laplace. Il est donc intéressant ici d'étudier l'influence de ces pistes métalliques sur les propriétés de résonance des poutres. Nous nous limiterons ici à la seule caractérisation des propriétés de résonance. L'étude de l'efficacité de cette méthode d'actionnement sera décrite dans le chapitre 4.

### 3.5 Influence des pistes métalliques servant à l'actionnement des structures sur leurs propriétés de résonance

Dans cette partie, nous étudions l'impact des pistes métalliques utilisées pour actionner les structures par force de Laplace, sur la fréquence de résonance des poutres. Ces pistes sont déposées le long de la périphérie des poutres.

Puisque les pistes parcourent une grande partie de la longueur des poutres, nous pouvons considérer que la variation de fréquence par rapport à une poutre en diamant sans pistes suivra une tendance similaire, mais à moindre intensité, que dans le cas où la surface de la poutre était entièrement recouverte. Nous considérerons dans un premier temps, le cas d'une poutre recouverte sur toute sa surface supérieure d'une couche métallique. Ce cas de figure peut être modélisé de manière simple, par des équations analytiques. Cela nous permettra, dans un premier temps, d'évaluer rapidement la tendance que suit la fréquence de résonance de la poutre en fonction des l'épaisseur du diamant et du métal, respectivement. Dans un second temps, nous modéliserons plus finement l'influence des pistes, en tenant compte, cette fois, de leur géométrie, en effectuant des simulations par élément fini sous le logiciel COVENTOR™. Nous comparerons ensuite les fréquences de résonances obtenues par ces simulations aux mesures effectuées sur deux séries de poutres de dimensions équivalentes. Ces deux séries présentent des poutres avec pistes (série1) et sans pistes (séries2).

Considérons tout d'abord, la situation où une couche métallique est déposée sur toute la surface d'une poutre. L'ajout de couches supplémentaires et de natures différentes de celle qui constitue la structure initialement, contribue à modifier l'élasticité et la masse volumique globale de la poutre. L'expression analytique de la fréquence propre dans le vide de poutres multi-couches est similaire à celle d'une poutre mono-couche (3.25). La rigidité  $(EI)_{multi}^*$  est la somme des rigidités de chaque couche et la masse volumique  $\rho_{multi}$  est la somme des masses volumiques de chaque couche pondérées par leur volume et divisé par le volume total de la poutre composite comme le décrivent les équations (3.26) et (3.27), respectivement [Shen2006].

$$f_o^{multi} = \frac{\lambda_i^2}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{(EI)_{multi}^*}{\rho_{multi} A}} \quad (3.25)$$

$$(EI)_{multi}^* = \sum_i (EI)_i^* = \sum_i \left( \int_{-l/2}^{l/2} \int_{e_{i-1}}^{e_i} E_i (z - e_n)^2 dz dw \right) \quad (3.26)$$

$$\rho_{multi} = \frac{\sum_i \rho_i V_i}{\sum_i V_i} \quad (3.27)$$

Dans ces équations,  $\lambda_i$  est la valeur propre du  $i^{eme}$  mode de flexion,  $A$  est l'aire de la section de la poutre,  $L$  sa longueur,  $\rho_i$  et  $V_i$  sont la masse volumique et le volume de la  $i^{eme}$  couche qui constitue la poutre. Le paramètre  $e_n$  est le plan de la poutre dans laquelle les contraintes restent nulles lorsque la poutre est en flexion. La plupart du temps il est appelé fibre neutre et est déterminé en résolvant l'équation (3.28) où  $r$  est le rayon de courbure de la poutre en flexion. Cela signifie que la contrainte est nulle en tout point de la fibre neutre [Shen2006].

$$\sum_i \left( \int_{e_{i-1}}^{e_i} E_i \frac{(z - e_n)}{r} dz \right) = 0 \quad (3.28)$$

Dans le cas d'une poutre bi-matériau constituée de la couche de diamant et d'une couche métallique, l'équation (3.28) devient alors (3.29), en définissant le point d'origine de l'axe z orthogonal aux plans de la poutre, à la frontière des deux matériaux comme il l'est représenté sur la figure 20.

$$\int_{-e_{\text{diamant}}}^0 E_{\text{diamant}} \frac{(z - e_n)}{r} dz + \int_0^{e_{\text{métal}}} E_{\text{métal}} \frac{(z - e_n)}{r} dz = 0 \quad (3.29)$$

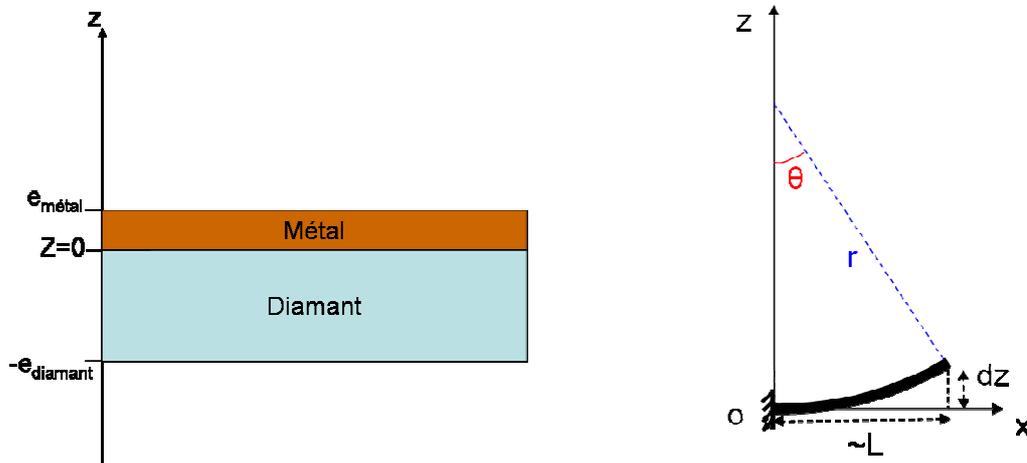


Figure 3.20: Schématisation de la vue en coupe d'une poutre bi-matériau avec positionnement de l'origine

La résolution de cette équation permet d'aboutir à la position de la fibre neutre sur l'axe z orthogonal à la poutre (équation 3.30) :

$$e_n = \frac{1}{2} \left( \frac{E_{\text{métal}} e_{\text{métal}}^2 - E_{\text{diamant}} e_{\text{diamant}}^2}{E_{\text{métal}} e_{\text{métal}} + E_{\text{diamant}} e_{\text{diamant}}} \right) \quad (3.30)$$

La rigidité  $(EI)_{\text{multi}}^*$  d'une poutre constituée de deux couches de matériaux peut être déterminée, avec la connaissance de la position de la fibre neutre, en résolvant l'équation (3.31) [Shen2006].

$$(EI)_{\text{multi}}^{\text{bi-matériau}} = \int_{-1/2 e_{\text{diamant}}}^{1/2} \int_{-e_{\text{diamant}}}^0 E_{\text{diamant}} (z - e_n)^2 dz dw + \int_{-1/2}^{1/2} \int_0^{e_{\text{métal}}} E_{\text{métal}} (z - e_n)^2 dz dw \quad (3.31)$$

La résolution de cette équation aboutit à la formulation de l'élasticité d'une poutre bi-matériaux suivante (équation 3.32) [Dufour2003, Shen2006] :

$$(EI)_{multi}^{bi-matériau} = \frac{l(E_{diamant}^2 e_{diamant}^4 + E_{métal}^2 e_{métal}^4 + 2e_{diamant} e_{métal} E_{diamant} E_{métal} (2e_{diamant}^2 + 3e_{diamant} e_{métal} + 2e_{métal}^2))}{12(E_{diamant} e_{diamant} + E_{métal} e_{métal})} \quad (3.32)$$

L'utilisation de ces équations permet de calculer de manière rapide l'influence de l'ajout d'un matériau déposé sur toute la surface supérieure d'une poutre. Cela permet d'évaluer, par exemple, à partir de quel rapport d'épaisseur diamant/métal, les propriétés de résonance peuvent être affectées. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure 21a la variation du rapport  $Rf$  entre la fréquence de résonance d'une poutre en diamant possédant en surface, une couche de platine de différentes épaisseurs (100, 250 et 500 nm) et sa fréquence de résonance si elle n'était constituée que de diamant, en fonction de son épaisseur. La figure 21b présente l'évolution de la contribution de la masse volumique et de la rigidité de la poutre en fonction de l'épaisseur de la poutre et pour une épaisseur de platine de 500nm.

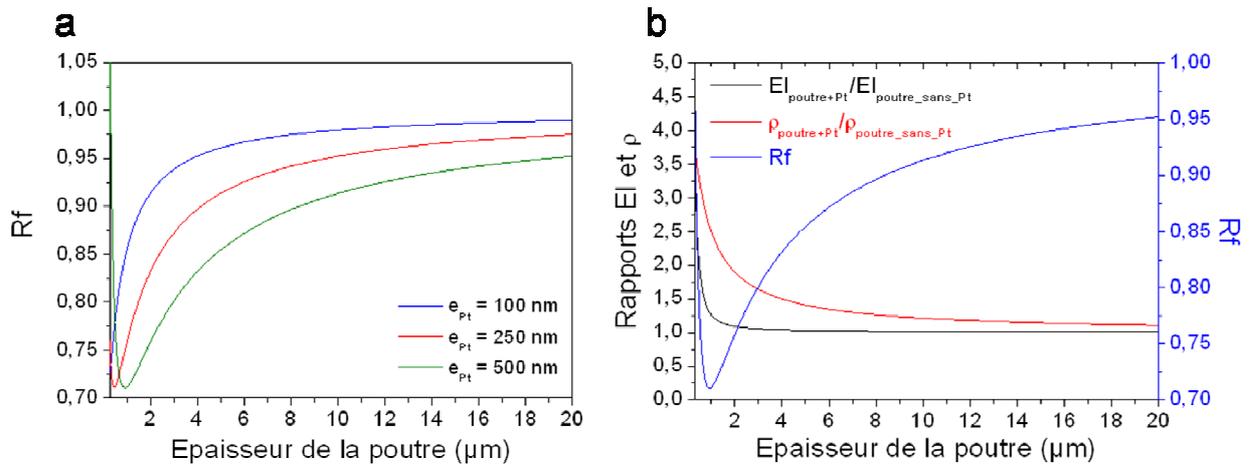


Figure 3.21: a) Variation du rapport de la fréquence de résonance d'une poutre diamant/Pt sur une poutre diamant mono-couche en fonction de l'épaisseur de la poutre et du métal. b) Variation des rapports élasticité et masse volumique d'une poutre diamant/Pt sur une poutre diamant mono-couche en fonction de l'épaisseur de la poutre et du métal pour  $e_{métal}=500$ nm

Nous voyons dans ce cas, que pour des épaisseurs de poutre, ou plus exactement, des rapports  $e_{diamant}/e_{platine}$  inférieurs à une certaine limite, la fréquence de résonance de la poutre est fortement affectée. Cette limite est dépendante de l'épaisseur de métal. Ainsi, sur la figure 21a, nous voyons que pour une épaisseur de platine de 100nm, la fréquence de résonance est faiblement affectée tant que l'épaisseur de la poutre reste supérieure à 5 $\mu m$ . Au-delà de cette épaisseur, le rapport  $Rf$  est supérieur à 0,95. En augmentant l'épaisseur des pistes, l'épaisseur limite des poutres pour laquelle le rapport  $Rf$  est supérieur à 0,95 augmente lui aussi significativement. Pour  $e_{métal}$  égale à 250nm et 500nm, elle se situe autour de 13 $\mu m$  et au delà de 20 $\mu m$ , respectivement. Toutefois, pour des faibles épaisseurs de

poutre ou des faibles rapports  $e_{\text{diamant}}/e_{\text{platine}}$ , la fréquence de résonance a tendance à augmenter en diminuant l'épaisseur de la poutre pour  $e_{\text{métal}}$  fixe. Sur la figure 3.21a, nous pouvons observer cet effet pour  $e_{\text{métal}}=500\text{nm}$ . Pour mieux comprendre ce comportement, la figure 3.21b présente les contributions de variations des rapports de masse volumique  $R_\rho$  et d'élasticité  $R_{EI}$  entre une poutre en diamant sur laquelle est déposée une couche de platine de 500nm d'épaisseur, en fonction de l'épaisseur de diamant. Nous voyons que pour des faibles épaisseurs de diamant (inférieure à  $1\mu\text{m}$  dans ce cas),  $R_{EI}$  est supérieur à 1. Dans ce cas, l'élasticité de la poutre composite est supérieure à l'élasticité d'une poutre sans métal. Cela compense l'augmentation de la masse volumique de la structure avec couche de platine par rapport à une poutre en diamant mono-couche. L'élasticité de la poutre bi-couche décroît très rapidement pour tendre vers l'élasticité d'une poutre en diamant mono-couche lorsque l'épaisseur du diamant est augmentée ( $R_{EI}$  tend vers 1). La masse volumique de la structure décroît elle aussi en augmentant l'épaisseur du diamant, mais plus lentement pour tendre vers la masse volumique du diamant. De cette analyse, il en découle qu'à  $e_{\text{métal}}$  fixe, et pour des épaisseurs de diamant suffisamment faibles, la dépendance de la fréquence de résonance de la poutre en fonction de l'épaisseur du diamant est gouvernée par la variation d'élasticité et de masse volumique de la structure. Dans ce cas, on observe une diminution de la fréquence de résonance de la poutre jusqu'à ce que son élasticité tende vers l'élasticité d'une poutre en diamant monocouche à partir d'une certaine épaisseur de diamant. Au-delà, la dépendance de fréquence de résonance est gouvernée par l'évolution de la masse volumique de la poutre en fonction de l'épaisseur de diamant. Nous voyons ici que pour limiter l'influence d'un matériau déposé sur la poutre, il est nécessaire de, soit diminuer son épaisseur, soit augmenter l'épaisseur du diamant. Cependant, ces deux situations présentent des limites. Dans le premier cas, la réduction de l'épaisseur de métal rendra plus résistive les pistes. Comme ces dernières sont utilisées pour actionner les poutres par force de Laplace, en injectant un courant alternatif, les pistes doivent être le moins résistif possible, afin de limiter la dissipation de puissance par effet joule. La figure 3.22 présente l'évolution de la puissance par effet Joule lorsqu'un courant parcourt une piste en platine de longueur 3mm et de largeur  $40\mu\text{m}$  (dimensions typiques dans notre cas) en fonction de son épaisseur.

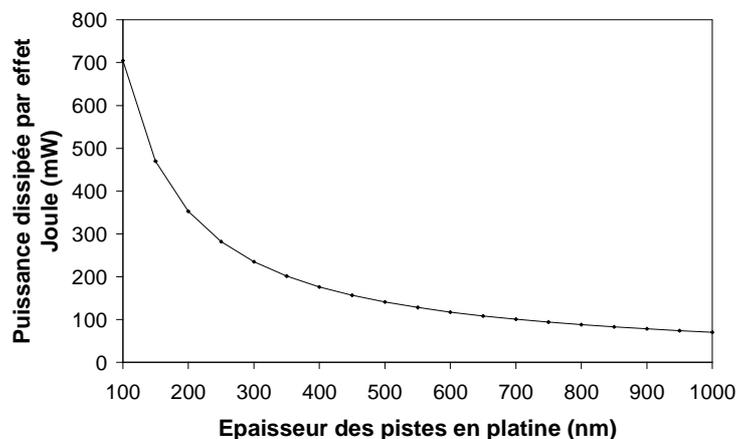


Figure 3.22: Evolution de la puissance dissipée par effet Joule dans une piste en platine de 3mm de longueur et  $40\mu\text{m}$  de largeur en fonction de son épaisseur, pour un courant de 100mA la traversant

Nous pouvons voir sur cette figure, que la dissipation par effet Joule devient importante pour des épaisseurs de pistes inférieures à 400nm et peuvent susciter un échauffement conséquent des structures pour un courant de 100mA (environ 200mW). Dans ce cas, nous avons intérêt à privilégier des épaisseurs de pistes supérieures à 400nm.

Dans le deuxième cas de figure, l'augmentation de l'épaisseur du diamant par rapport à l'épaisseur des pistes contribueraient à limiter l'influence de ces dernières sur la fréquence de résonance de la poutre. En contrepartie, l'augmentation de l'épaisseur des poutres les rendraient plus rigide mais plus difficilement actionnables. Cela est d'autant plus critique dans le cas de structures en diamant dont le module d'Young est 7 fois plus élevé que dans le cas du silicium. Le tableau 3.14 présente les constantes de raideur  $k$  de poutres en diamant de 400 $\mu$ m de longueur et de 200 $\mu$ m de largeur en fonction de leur épaisseur. Dans ce tableau est aussi montré le facteur de qualité théorique des poutres et l'amplitude théorique de leurs oscillations à leur fréquence de résonance pour une force d'amplitude de 10nN.

Tableau 3.14: Evolution théorique du coefficient de rigidité, du facteur de qualité et de l'amplitude d'oscillation d'une poutre à sa fréquence de résonance, en fonction de l'épaisseur de la couche de diamant

Epaisseur ( $\mu$ m)	k (N/m)	Q	z (nm) @10nN
1	0,9375	54,92	585,83
2	7,5	159,70	212,93
5	117,1875	647,01	55,21
10	937,5	1829,70	19,52
20	7500	4024,50	5,37
30	25312,5	3293,21	1,30
50	117187,5	1021,17	0,09

Nous avons évoqué quelques lignes plus haut, que nous avons intérêt à privilégier des pistes métalliques d'épaisseurs supérieures à 400nm pour limiter la puissance dissipée par effet Joule. Or nous avons vu que pour limiter l'influence des pistes de 500nm d'épaisseur, sur la figure 3.21a, l'épaisseur de la couche de diamant devait être supérieure à 20 $\mu$ m. Cependant, le tableau 3.14 montre que pour une épaisseur de couche de diamant supérieure à 20 $\mu$ m, l'amplitude des oscillations à la fréquence de résonance devient nanométrique. La détection d'oscillations, par notre vibromètre à effet Doppler, reste possible jusqu'à la centaine de pm. Cependant, à ces gammes d'oscillations, le rapport signal/bruit est fortement dégradé et rend la mesure plus difficile et moins précise. Il en découle donc une nécessité de faire un compromis concernant le choix des épaisseurs de la couche de diamant et de métal. L'objectif est d'avoir une constante de raideur des poutres raisonnables (typiquement inférieures à 100N.m<sup>-1</sup>) pour faciliter leur actionnement, une dissipation de la puissance électrique par effet Joule limitée dans les pistes et des propriétés mécaniques les moins dégradées possibles. C'est pourquoi, nous avons fait le choix de réaliser des poutres inférieures à 10 $\mu$ m et de déposer des pistes métalliques d'épaisseur 500nm.

Jusqu'à présent, nous avons utilisé les équations analytiques présentées ci-dessus pour évaluer l'influence d'une couche métallique (Pt) sur la fréquence de résonance des poutres. Dans le cas concret de poutres intégrant des pistes d'actionnement, le métal est déposé seulement le long de leur contour et requiert une analyse plus fine. Pour analyser plus finement leur impact sur la fréquence de résonance des poutres, nous avons effectué des simulations par éléments finis en prenant des poutres en diamant avec piste comme modèle. Nous avons comparé les données issues des simulations avec des mesures expérimentales réalisées sur des poutres avec et sans pistes, de dimensions identiques. Pour ces mesures, l'épaisseur des poutres était de 1.6  $\mu\text{m}$  et l'épaisseur des pistes de 500 nm. La figure 3.23 présente ces résultats.

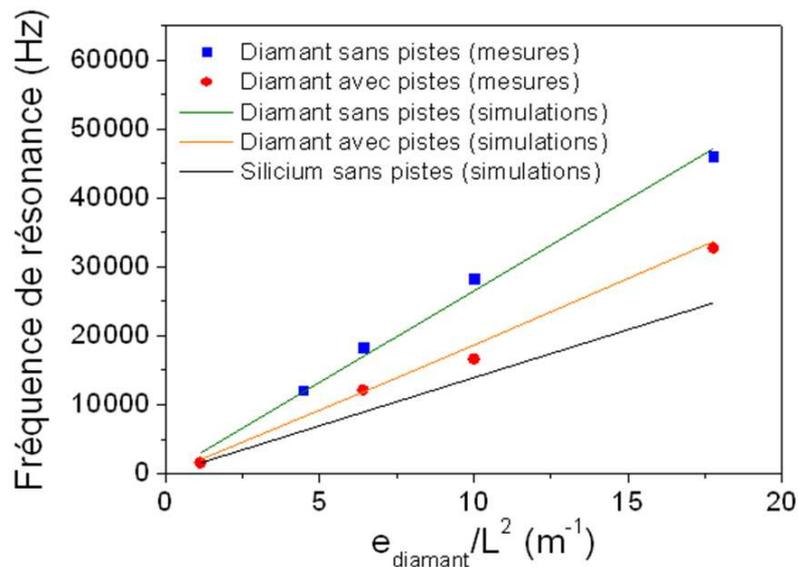


Figure 3.23: Fréquence de résonance de poutres en diamant avec et sans pistes d'actionnement. Comparaison des mesures avec des simulations par éléments finis effectuées sur des structures identiques

Comme nous pouvons le voir, la fréquence de résonance des poutres avec pistes d'actionnement est significativement plus faible que celle de poutres en diamant sans piste en adéquation avec ce que nous pouvions observer sur la figure 3.21a. La valeur des fréquences de résonance des poutres en diamant avec pistes reste toutefois supérieure à la valeur des fréquences de résonance de poutres en silicium sans piste, à géométries identiques.

Dans cette partie, nous avons donc vu que l'ajout de pistes d'actionnement dégradait la fréquence de résonance des poutres en diamant par rapport à des structures mono-couches. Cet effet peut être atténué en augmentant l'épaisseur des poutres en diamant ou en diminuant l'épaisseur des pistes d'actionnement. Ces deux possibilités présentent des inconvénients car augmenter l'épaisseur des poutres rend leurs oscillations plus difficiles à détecter et diminuer l'épaisseur des pistes augmente la dissipation de chaleur par effet Joule et limite la sensibilité des poutres aux phénomènes surfaciques. On voit ici qu'un compromis doit être fait. Les mesures effectuées sur des poutres de 1,6 $\mu\text{m}$  d'épaisseur possédant des pistes en platine de 500nm d'épaisseur ont montrées que les

fréquences de résonance étaient significativement diminuées par rapport à celles de poutres sans pistes. Cependant ces valeurs de fréquences de résonance restent toutefois supérieures à celles de poutres en silicium de dimensions identiques ce qui suggère de meilleures performances pour des applications de transduction.

### **3.6 Conclusion au chapitre 3**

Dans ce chapitre nous avons caractérisé les propriétés de résonance de poutres en diamant dans l'air. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à des poutres en diamant monocouches. Nous avons pu vérifier que leur fréquence de résonance à l'air pouvait être approchée par leur fréquence propre dans le vide et que leur facteur de qualité suivait une tendance calculée à partir du modèle développé par Sader. Cela permet de confirmer que sous air les poutres sont soumises à un amortissement fluide faible et que ce dernier gouverne essentiellement les pertes mécaniques lorsque les structures oscillent. Par ailleurs, après avoir corrélié le comportement de nos poutres en diamant avec ce modèle, nous l'avons utilisé pour comparer les propriétés de nos poutres en diamant avec celles, de dimensions identiques, en silicium. Ce modèle prédit que des poutres en diamant ont en moyenne des propriétés de résonance deux fois plus élevées que celles de poutres en silicium de géométrie identique. Par la suite, nous avons déterminé le module d'Young de différentes qualités de films de diamant à partir des propriétés de résonance de réseaux de poutres de différentes longueurs. Ce paramètre est important car il détermine, en partie, les propriétés de résonance des poutres. Pour compenser certains défauts géométriques présents sur certains réseaux de poutres, nous avons déterminés par des séries de simulations par éléments finis, des fonctions de correction afin de d'extraire plus finement la valeur des modules d'Young. Nous avons pu vérifier la corrélation entre la chute du module d'Young de films en diamant polycristallin et le rapport  $sp^3/sp^2$  de ces films. Ces observations sont cohérentes avec des études similaires [Williams2011]. Par ailleurs, nous avons observé que le module d'Young des couches en diamant polycristallin synthétisées avec des densités de puissance élevées (puissance 4 kW et pression 60 mbar) pour la réalisation de poutres sur substrat 4 pouces, dans le réacteur THOR, était proche de celui du diamant monocristallin. Une proportion de méthane relativement élevée (2%) permettait d'augmenter la vitesse de croissance des films polycristallins par rapport à des proportions standards inférieures à 1%. Malgré cette proportion de méthane élevée, nous avons pu vérifier au travers d'analyses Raman que ces films avaient un très bon rapport  $sp^3/sp^2$ . Cela confirme donc que ces films ont des propriétés mécaniques proches de films en diamant monocristallin.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence des pistes métalliques, utilisées pour l'actionnement des structures, sur leurs propriétés de résonance. Nous avons vu qu'en diminuant l'épaisseur des pistes ou en augmentant l'épaisseur du diamant, il était possible de limiter efficacement l'influence des pistes sur les propriétés de résonance des poutres en diamant. Cependant, nous avons mis en évidence qu'un compromis devait être fait entre l'optimisation des propriétés de résonance des poutres, l'efficacité de leur actionnement et des contraintes sur la dissipation de chaleur par effet Joule dans les pistes. En effet, en choisissant des rapports d'épaisseurs entre le diamant et les pistes tels que

les fréquences de résonance soient optimales, nous rendrions, dans un premier cas les poutres difficilement actionnables ou dans un second cas, les pistes trop résistives. Il nous est donc apparu nécessaire de limiter les propriétés de résonance des poutres en choisissant des épaisseurs de pistes supérieures à 400nm et des épaisseurs de diamant inférieures à 10 $\mu$ m. Des épaisseurs de diamant et de pistes de 10 $\mu$ m et 400nm permettraient de conserver 90% des valeurs de fréquence de résonance de poutres en diamant monocouche tout en gardant une efficacité d'actionnement raisonnable.



# CHAPITRE 4: Développement d'un capteur intégré pour la détection chimique et bio-chimique en milieu gazeux et aqueux

## Sommaire

---

<b>4.1 Introduction du chapitre 4</b> .....	<b>146</b>
<b>4.2 Mesures de la sensibilité des poutres en diamant à une variation de masse</b> .....	<b>146</b>
4.2.a Mesures en milieu faiblement amorti (air) .....	146
4.2.a.i. <i>Calibration des QCM</i> .....	147
4.2.a.ii <i>Mesures de la sensibilité des poutres</i> .....	148
4.2.b Comparaison de la sensibilité d'une poutre dans un milieu faiblement amorti et dans un milieu fortement amorti .....	154
4.2.c Mesures en milieu fortement amorti (eau) .....	157
4.2.c.i <i>Influence de la densité et de la viscosité du fluide sur les propriétés de résonance</i> .....	157
4.2.c.ii <i>Evaluation de la sensibilité des poutres à une variation de masse volumique et de masse</i> .....	160
<b>4.3 Evaluation expérimentale de la sensibilité des poutres en diamant liée à l'immobilisation de molécules chargées sur leur surface</b> .....	<b>163</b>
4.3.a Description du plan d'étude.....	163
4.3.b Présentation du dispositif d'analyses XPS .....	167
4.3.c Suivi de greffage des terminaisons –COOH.....	168
4.3.c.i <i>Préparation des poutres</i> .....	168
4.3.c.ii <i>Fonctionnalisation des poutres</i> .....	169
4.3.d Analyses XPS .....	171
4.3.e Analyse des réponses fréquentielles des poutres .....	172
4.3.f Conclusion.....	177
<b>4.4 Comparaison des méthodes d'actionnement des poutres</b> .....	<b>177</b>
4.4.a Actionnement par force de Laplace .....	180
4.4.a.i <i>Actionnement sans aimant</i> .....	181
4.4.a.ii <i>Actionnement avec aimant</i> .....	184
4.4.b Actionnement par cellule piézo-électrique externe .....	188
4.4.b.i <i>Description de l'actionnement</i> .....	188
4.4.b.ii <i>Mesures expérimentales</i> .....	188
4.4.c Conclusion sur les méthodes d'actionnement étudiées .....	191
<b>4.5 Développement de cartes électroniques pour le conditionnement des micro-poutres</b> .....	<b>192</b>
4.5.a Motivations .....	192
4.5.b Cahier des charges par rapport au comportement des micro-poutres en diamant .....	193
4.5.c Carte électronique pour la détection en régime dynamique .....	200
<b>4.6 Conclusion du chapitre 4</b> .....	<b>202</b>

---

## **4.1 Introduction du chapitre 4**

Ce chapitre traite de l'étude de la sensibilité des micro-poutres résonantes en diamant réalisées ainsi que de la caractérisation de méthodes permettant de les actionner. Ainsi, dans un premier temps, nous nous intéresserons à l'évaluation de leur sensibilité gravimétrique. Cette dernière est typiquement exploitée dans le cas de détection chimique sous environnement gazeux. Par contre, dans le cas d'applications bio-chimiques, les transducteurs sont généralement contraints à opérer en milieu aqueux et dans des conditions spécifiques (pH) aux analytes à détecter. Autrement ces derniers risqueraient d'être dénaturés. En milieu liquide, davantage de facteurs, que sous atmosphère, peuvent influencer sur la réponse des poutres. Ils concernent, en particulier, les interactions intermoléculaires qui peuvent induire des variations de contraintes surfaciques et des variations de force hydrodynamique. Après avoir évalué la sensibilité gravimétrique des poutres en milieu atmosphérique et en milieu aqueux, nous nous intéresserons à l'influence des interactions intermoléculaires sur la fréquence de résonance de micro-poutres en diamant. Par ailleurs, nous caractériserons, dans ce chapitre, deux méthodes permettant d'actionner les structures en diamant en considérant leur efficacité ainsi que leurs impacts éventuels sur les propriétés de résonance. Dans le cas idéal, pour des applications de transduction, les dispositifs d'actionnement doivent être efficaces tout en perturbant le moins possible la réponse des poutres. Enfin, nous caractériserons un premier prototype électronique portable d'acquisition de la fréquence de résonance des poutres

## **4.2 Mesures de la sensibilité des poutres en diamant à une variation de masse**

### **4.2.a Mesures en milieu faiblement amorti (air)**

Dans le cas d'application de transduction effectuée dans le vide ou dans l'air, la réponse de micro-poutres résonantes est, typiquement attribuée à une variation de masse suite à l'immobilisation d'analytes sur sa surface [Gupta2004, Ilic2004]. Dans cette partie, nous allons donc nous intéresser à l'évaluation expérimentale de la sensibilité gravimétrique des poutres en diamant dans l'air. Idéalement, une mesure précise de la sensibilité gravimétrique consisterait à déposer une masse à l'extrémité non encastrée des poutres. Cela peut être effectué en déposant, de manière localisée, une couche métallique par évaporation ou pulvérisation d'une cible, ou un polymère par nébulisation. Cependant, le dépôt localisé d'un matériau sur une structure suspendue n'est pas simple à réaliser. Par exemple, un dépôt localisé par lift-off est inenvisageable sur une structure suspendue car l'étalement de la résine en lui-même risquerait d'être destructif. D'autre part, il faudrait répéter l'étape pour chaque point de mesure. Une manière simple de parvenir à un dépôt localisé sur une structure suspendue consisterait à déposer le matériau à travers un pochoir ouvert juste au niveau de l'extrémité non encastrée de la poutre. Cependant, les petites dimensions des structures rendraient la localisation du dépôt très imprécise d'une étape à l'autre. Dans le cas idéal, le dépôt d'un métal pourrait être effectué par électrodépôt sur une micro-électrode intégrée à l'extrémité des structures. Cependant, au moment de l'étude, nous ne disposons pas de tels dispositifs. Pour des raisons de simplicité de mise en œuvre, nous avons donc plutôt opté pour des dépôts successifs non localisés sur la surface

supérieure de la poutre. Nous avons choisi de déposer du PolyMéthyl-méthacrylate (PMMA) qui peut être déposé de manière simple par nébulisation. Cette méthode implique qu'il faudrait prendre en compte la variation d'élasticité de la poutre après chaque dépôt. La réponse des poutres sera comparée à la réponse de QCM de 9MHz qui subiront exactement les mêmes étapes de dépôt que les poutres. Ces dernières serviront en parallèle de référence pour évaluer la masse de polymère déposée par unité de surface. Afin de limiter les incertitudes sur la masse déposée après chaque dépôt de PMMA, la sensibilité gravimétrique des QCM utilisés a été déterminée expérimentalement, au préalable, lors d'une étape de calibration.

#### *4.2.a.i Calibration des QCM*

La figure 4.1 présente une photographie d'un des QCM utilisé. Leur surface active, déterminée par la surface des électrodes en platine est de 0.5 cm<sup>2</sup>.

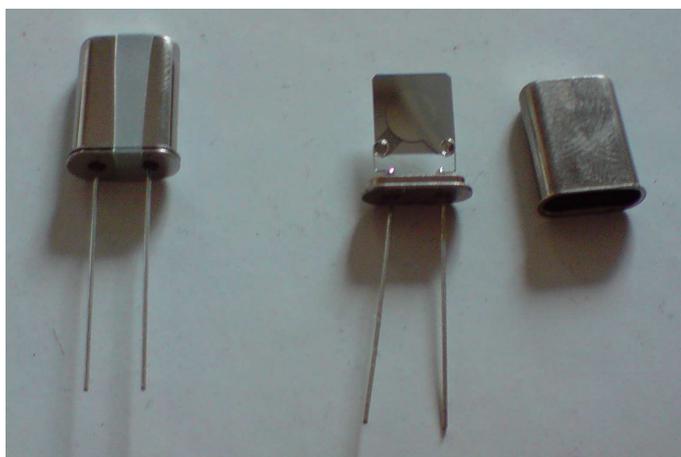


Figure 4.1 : Photographie de QCM de 9MHz après dépôt de platine

Leur sensibilité massique a été déterminée en effectuant plusieurs dépôts de 10nm de platine sur une de leur face et en mesurant leur fréquence de résonance entre chaque dépôt. Les mesures ont été effectuées en utilisant un analyseur de QCM (Seiko QCA22). Le métal a été déposé en évaporant une cible en platine sous faisceau d'électrons et sous vide secondaire ( $<5.10^{-6}$  mbar). L'épaisseur des couches de platine a été mesurée in-situ, durant leur dépôt par une QCM de référence. La réponse de cette QCM est connue et corrigée par un programme interne de l'évaporateur en fonction du matériau déposé.

La figure 4.2 présente la variation de fréquence moyenne de quatre QCM en fonction de la masse de platine déposée. Comme nous pouvons le voir, la fréquence de résonance des QCM décroît linéairement en fonction de la masse déposée. Cela suggère que la masse de platine déposée est suffisamment faible par rapport à la masse totale du QCM pour considérer que les changements des propriétés mécaniques à la surface des QCM n'influent pas sur leurs propriétés de résonance. Par ailleurs, nous sommes ici dans le cas typique où le modèle de Sauerbrey modélise bien le comportement des QCM. En effet, les QCM opèrent ici dans l'air, donc en milieu faiblement amorti.

D'autre part, le platine est un matériau rigide et déposé en quantité suffisamment faible pour pouvoir négliger des effets de visco-élasticité en surface. Nous considérerons donc ici que la variation de fréquence de résonance des QCMs est purement induite par l'augmentation de la masse à leur surface. La sensibilité gravimétrique est obtenue à partir du calcul de la pente de la courbe obtenue.

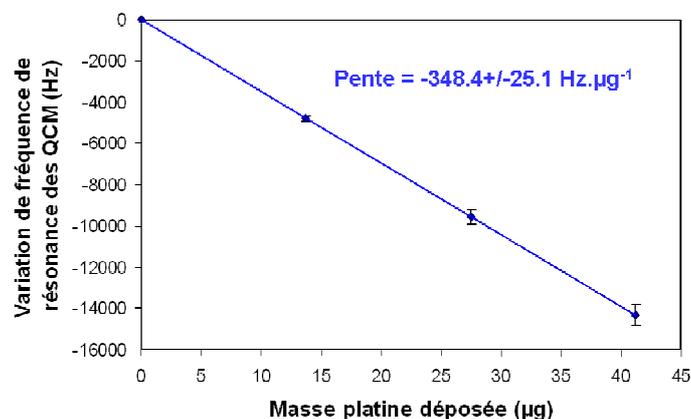


Figure 4.2: Mesure de la sensibilité gravimétrique des QCM

De cette manière, nous avons extrait une sensibilité moyenne de  $-0.348 \text{ Hz.ng}^{-1}$  avec un écart-type de  $0.025 \text{ Hz.ng}^{-1}$ , sur l'ensemble des QCM utilisées.

#### 4.2.a.ii Mesures de la sensibilité des poutres

La solution de PMMA a été préparée en dissolvant 16mg de PMMA (Sigma Aldrich, MW  $25000 \text{g.mol}^{-1}$ ) dans 12 ml de tétrahydrofurane (THF) sous ultrasons. La solution préparée a ensuite été diluée par 60. Les couches de PMMA ont été déposées sur la surface des transducteurs (poutres+QCM) par nébulisation de la solution décrite ci-dessus. Les dépôts ont été réalisés, manuellement, en effectuant plusieurs balayages le long d'un axe sur lequel se trouvaient les transducteurs. La sortie du nébulisateur était placée à une hauteur de 10 cm des échantillons avec une incertitude estimée à  $\pm 2$  cm. La vitesse de balayage, appliquée à tous les dépôts, a été calibrée en chronométrant la durée d'un passage du nébulisateur sur une distance de 30 cm. D'un balayage à un autre, une vitesse moyenne de  $16 \pm 3 \text{ cm.s}^{-1}$  a été mesurée de cette manière.

La figure 4.3 présente la variation de fréquence de résonance d'une QCM en fonction du nombre de passages. Le transducteur était placé à mi-chemin de l'axe de passage du nébulisateur. Les mesures de fréquence de résonance des QCMs ont été effectuées après un temps d'attente de 10 minutes à la fin de chaque dépôt de polymère afin de s'assurer d'une complète évaporation du solvant. Comme nous pouvons le voir, la fréquence de résonance du QCM décroît suivant une tendance affine avec le nombre de passages. Ceci implique que malgré les incertitudes non négligeables sur la vitesse de balayage et la hauteur du nébulisateur, liées à la méthode, la masse déposée sur le QCM est relativement bien proportionnelle au nombre de passages.

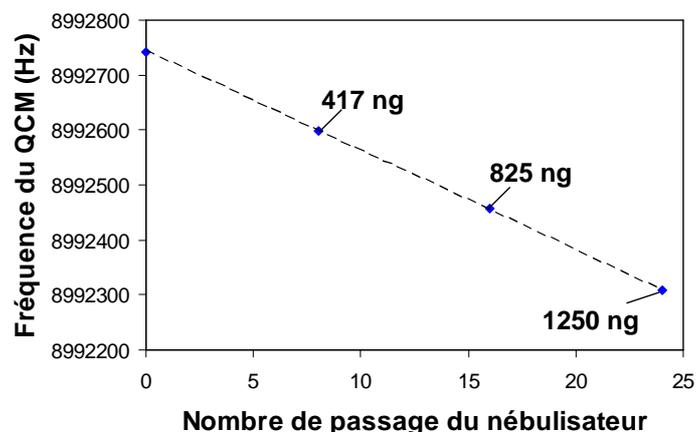


Figure 4.3 : Variation de fréquence de résonance du QCM en fonction du nombre de passages du nébulisateur. La masse de PMMA déposée après chaque dépôt a été calculée à partir de la variation de fréquence de résonance et de la valeur de la sensibilité des QCM calibrés.

Entre chaque dépôt de PMMA, la fréquence de résonance des poutres a été mesurée par vibrométrie laser à effet Doppler, dont le dispositif a été décrit dans le chapitre 3. Quatre poutres en diamant de longueur, 300  $\mu\text{m}$ , 400  $\mu\text{m}$ , 500  $\mu\text{m}$  et 600  $\mu\text{m}$ , respectivement, ont été caractérisées. Leur largeur et épaisseur sont égales à 200  $\mu\text{m}$  et 1.6  $\mu\text{m}$ , respectivement. La figure 4.4 présente la variation de fréquence de résonance des quatre poutres en diamant, après chaque dépôt de PMMA, en fonction de la variation de fréquence de résonance du QCM utilisé. Ici aussi, les fréquences de résonance des dispositifs ont été mesurées au bout d'une durée de 10 min après dépôt du polymère. Sur cette figure, les variations de fréquence de résonance sont toutes représentées en valeur absolue.

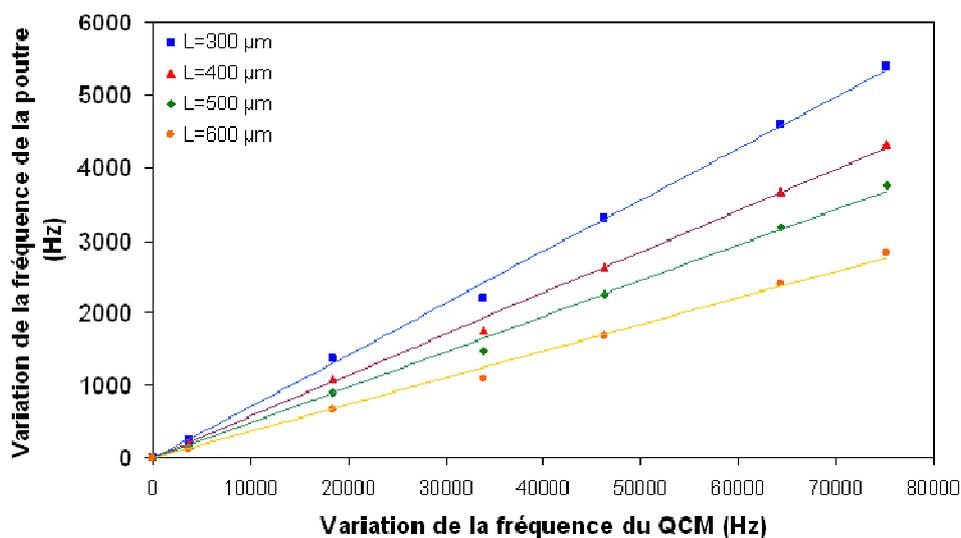


Figure 4.4: Valeur absolue de la variation de la fréquence de résonance des poutres en diamant en fonction de la variation de la fréquence de résonance des QCM en valeur absolue.

Sur cette figure, nous pouvons noter, que la variation de fréquence de résonance des différentes poutres en fonction de la variation de fréquence de résonance des QCM peut être décrite par une relation linéaire. Cela suggère qu'une poutre et un QCM suivent un comportement similaire à la suite d'un dépôt de PMMA. D'autre part, nous pouvons vérifier ici que la sensibilité des poutres augmente lorsque leur longueur diminue. En effet, leur sensibilité est proportionnelle à leur pente respective sur la figure 4.4 et la pente la plus élevée est obtenue pour la poutre la plus courte ( $L=300\mu\text{m}$ ). A partir de la pente des courbes obtenue, il est possible d'extraire la sensibilité massique des quatre poutres en utilisant l'équation (4.1), où  $S^m_{poutre}$  et  $S^m_{QCM}$ , sont la sensibilité massique d'une poutre et d'une QCM,  $A_{poutre}$  et  $A_{QCM}$ , sont les surfaces actives d'une poutre et d'une QCM et  $Pe$  est la pente de la droite considérée.

$$S^m_{poutre} = \frac{Pe A_{QCM}}{A_{poutre}} S^m_{QCM} \quad (4.1)$$

Le tableau 4.1 présente la valeur de la pente de chaque courbe, la surface de chaque poutre ainsi que leur sensibilité extraite à partir de l'équation (4.1). La dernière colonne du tableau présente le rapport de la sensibilité massique des poutres par rapport à la sensibilité massique d'une QCM.

Tableau 4.1 : Extraction de la sensibilité massique des poutres étudiées et comparaison de ces valeurs avec la sensibilité massique d'une QCM de 9MHz

Longueur ( $\mu\text{m}$ )	Pe	$A_{poutre}$ ( $\text{cm}^2$ )	Sensibilité ( $\text{Hz} \cdot \text{ng}^{-1}$ )	$S_{poutre}/S_{QCM}$
300	0,0711	0,00024	65,8	189,1
400	0,0568	0,00032	39,4	110,3
500	0,0489	0,00040	27,2	78,2
600	0,0367	0,00048	17,0	48,8

Ces mesures montrent que la sensibilité des poutres en diamant caractérisées ici, est très significativement supérieure à la sensibilité d'une QCM de 9MHz. Nous pouvons toutefois remarquer que les sensibilités gravimétriques des poutres extraites ici sont plus faibles que les sensibilités théoriques de poutres rectangulaires calculées à partir de la formule (4.2), où  $m^*$  et  $f_o$  sont la masse effective ( $m^*=0,24\rho Lle$  pour une poutre rectangulaire, où  $L$ ,  $l$  et  $e$  sont la longueur, la largeur et l'épaisseur des poutres et  $\rho$  leur masse volumique).

$$S^m_{poutre\_theorique} = -\frac{1}{2} \frac{f_o}{m^*} \quad (4.2)$$

Cependant, l'application de cette équation n'est valide que si la masse déposée sur la poutre est faible par rapport à sa masse effective et si elle est déposée à son extrémité. Dans notre cas le PMMA est déposé sur toute la surface de la poutre et par conséquent le changement d'élasticité de la structure doit être considéré. Nous considérerons pour cela le PMMA comme une couche pleine déposée sur la

poutre et de module d'Young de l'ordre de 3 GPa [Ishiyama2002]. Puis en utilisant l'équation (4.3) dérivée de l'équation (1.8) du chapitre 1, l'influence de la variation d'élasticité  $EI^*$  de la poutre pourra être évaluée.

$$f_o = \frac{\lambda_1^2}{2\pi} \sqrt{\frac{(EI^*)_{poutre}}{L^3 m_{poutre}}} \quad (4.3)$$

Ici,  $(\lambda_1)^2$  est la valeur propre du premier mode de flexion ( $\lambda_1=1,875$ ),  $L$  la longueur de la poutre,  $m_{poutre}$  sa masse totale et  $(EI^*)_{poutre}$  son élasticité composite déterminée par l'équation (3.32) du chapitre 3. La figure 4.5 présente l'évolution du coefficient d'élasticité  $(EI^*)_{poutre}$  et de la masse  $m_{poutre}$  en fonction de l'épaisseur de PMMA déposée.  $(EI^*)_{poutre}$  a été calculé à partir de l'équation (3.32) en utilisant les valeurs suivantes : 1100 GPa, 3 GPa, 1.6  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$  pour le module d'Young du diamant, le module d'Young du PMMA, l'épaisseur du film de diamant et la largeur de la poutre, respectivement.

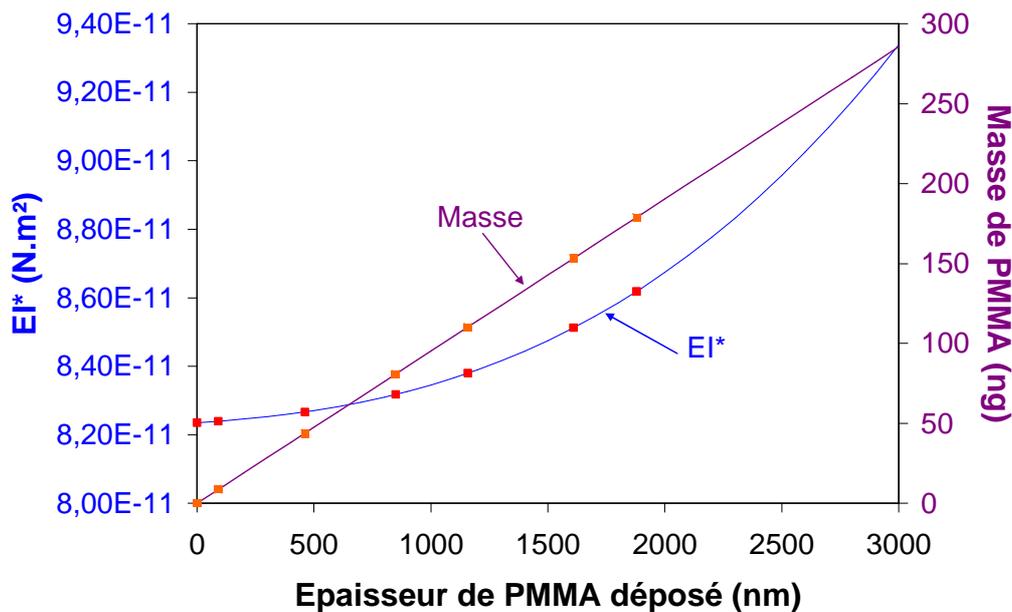


Figure 4.5: Variation du coefficient d'élasticité EI et de la masse d'une poutre de longueur 400 $\mu\text{m}$ , de largeur 200 $\mu\text{m}$  et d'épaisseur de diamant 1.6 $\mu\text{m}$  en fonction de l'épaisseur de PMMA déposé.

Cette figure illustre que la masse augmente de manière linéaire avec l'épaisseur de PMMA déposée alors que l'élasticité de la poutre augmente en décrivant une tendance de type parabolique. Pour des faibles épaisseurs de PMMA, inférieures à 1000 nm dans ce cas, la variation de fréquence de résonance observée est donc principalement induite par la variation de masse de la poutre puisque sa variation d'élasticité peut être négligée. Pour des épaisseurs de PMMA plus importantes, l'augmentation de l'élasticité devient elle aussi plus importante et non négligeable. Cela peut potentiellement compenser, en partie, l'effet de l'augmentation de masse sur la variation de fréquence

de résonance de la poutre. Il en résulte une variation plus faible que celle attendue si l'effet de la masse seule était considérée.

En utilisant les valeurs de la masse et de l'élasticité de la poutre en fonction de l'épaisseur de PMMA, nous avons calculé et présenté sur la figure 4.6, la variation de fréquence de résonance d'une poutre de dimension  $400 \times 200 \times 1,6 \mu\text{m}^3$  dans deux cas. Tout d'abord, en ne considérant que la variation de la masse de PMMA ajoutée sur toute la surface de la poutre (courbe bleue) en utilisant l'équation (4.4), puis en ajoutant la contribution du changement d'élasticité de la poutre (courbe rouge), en utilisant l'équation (4.5). Nous avons aussi représenté sur la figure 4.6, les points de mesures de variation de fréquence de résonance de la poutre de longueur  $400 \mu\text{m}$  caractérisée précédemment.

$$f_o^m = f_o^{init} \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{\Delta m_{PMMA}}{m_{init}}}} \quad (4.4)$$

$$f_o^{m+EI} = f_o^{init} \sqrt{\frac{1 + \frac{\Delta(EI^*)_{poutre}}{(EI^*)_{init}}}{1 + \frac{\Delta m_{PMMA}}{m_{init}}}} \quad (4.5)$$

Nous pouvons voir que les points de mesures coïncident relativement bien avec les courbes bleue et rouge. La courbe rouge suit une tendance proche de la courbe bleue mais tend à se différencier légèrement de cette dernière pour des épaisseurs de PMMA plus importantes (750 nm ici). Cela traduit une faible influence de la variation d'élasticité de la poutre pour cette gamme d'épaisseur de PMMA déposé. Puisque la courbe bleue représente l'évolution de la fréquence de résonance de la poutre considérée en ne considérant que l'évolution de sa masse suite aux dépôts de PMMA sur toute sa surface, et que les points de mesures se superposent relativement bien à cette tendance, nous pouvons en conclure que les variations de fréquence de résonance observés ici sont essentiellement de nature gravimétrique.

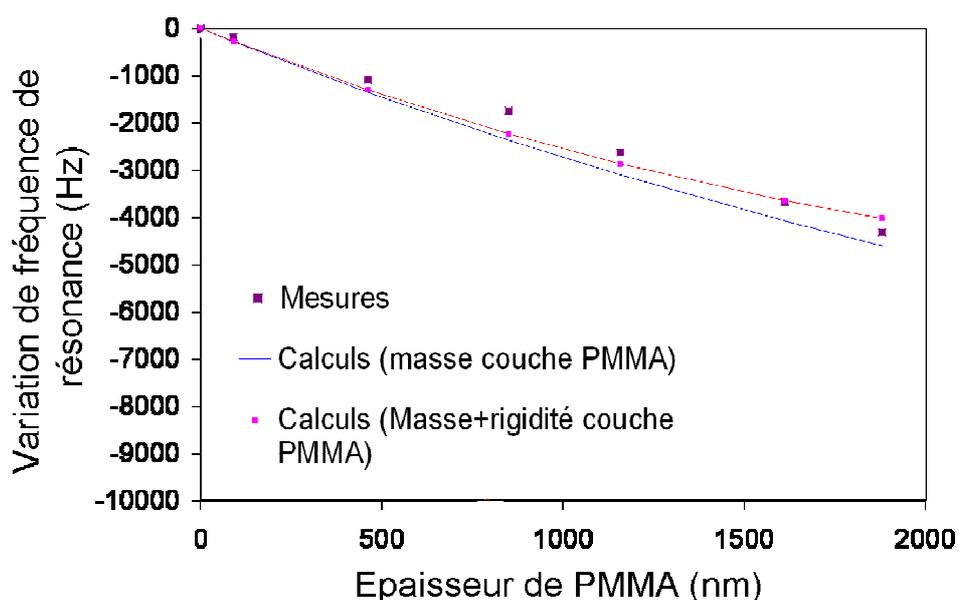


Figure 4.6 : Evolution de la fréquence de résonance d'une poutre en diamant en fonction de l'épaisseur de PMMA déposée. Confrontation des mesures avec les modèles théoriques analytiques décrits par les équations (3.2), (3.4) et (3.5)

Nous avons évalué ici la sensibilité gravimétrique de poutres en diamant de différentes longueurs en milieu faiblement amorti (air) dans la situation où la masse ajoutée était répartie sur toute leur surface. Dans cette situation, la sensibilité gravimétrique des poutres est significativement plus faible que dans le cas d'une faible masse déposée à leur extrémité. Par ailleurs, pour les dimensions de poutres considérées ici, la détection de monocouches d'analytes par des effets purement gravimétriques est possible mais peu sensible. En effet, par exemple l'adsorption de  $10^{15}$  molécules d'eau/cm<sup>2</sup> à la surface de la poutre de longueur 300µm, de fréquence de résonance 62969 Hz induirait une variation de fréquence de résonance d'à peine 2,4 Hz. Ce calcul a été effectué dans le cas d'une monocouche d'eau. Dans le cas de l'adsorption d'un nombre conséquent de multicouches, en revanche, la variation de fréquence par effet gravimétrique peut devenir plus significative. D'ailleurs, dans le cas de détection de gaz, des couches de polymère (PEUT, PMMA, par exemple dans le cas de détection de vapeurs de solvant) sont typiquement utilisées pour piéger en volume les analytes [Lochon2006, Battiston2001]. Par contre, dans ce cas, à la sensibilité gravimétrique des poutres s'ajoute les effets de variations de visco-élasticité du polymère qui peuvent aussi induire des variations de fréquence de résonance lorsque les analytes interagissent avec le polymère.

Dans le cas d'applications de détection bio-chimique, la sensibilité gravimétrique des poutres est souvent exploitée sur des nano-poutres très sensibles à des variations de masse [Waggoner2007, Gupta2004, Yang2006]. Typiquement, leur fréquence de résonance est comparée dans l'air ou sous vide avant et après leur exposition aux analytes cibles en milieu liquide [Eom2011]. Dans le cas de mesures dans l'air, cela suppose que le séchage des poutres ainsi que les paramètres de température et d'humidité soient parfaitement contrôlés afin de pouvoir attribuer la variation de fréquence de résonance à l'immobilisation d'analytes à la surface de la poutre. Travailler sous vide permet

d'améliorer la limite de détection puisque les pertes mécaniques des poutres ne sont plus gouvernées par l'amortissement visqueux et de s'affranchir des problèmes d'hydratation de la surface des poutres. Cependant, ces méthodes de mesure ne permettent pas de faire des suivis de réponse des poutres en temps réel et nécessitent, dans le cas de mesures sous vide, d'utiliser des enceintes isolées connectées à un système de pompage. Inversement, l'utilisation de poutres en milieu aqueux, permet de faire de la détection en temps réel comme c'est typiquement le cas avec des poutres opérant en régime statique [Alvarez2010, Biswal2006]. Cela permet d'accéder à davantage d'informations, telle que la cinétique d'immobilisation des analytes, que les techniques de mesure sans temps réel n'offrent pas. Pour cette raison, nous avons focalisé, par la suite, notre étude sur l'utilisation de poutres en diamant résonantes en milieu liquide. En environnement aqueux, cependant, les propriétés de résonance des poutres sont significativement dégradées par l'amortissement visqueux et la masse volumique qui sont beaucoup plus élevées que dans l'air. Nous proposons donc, dans un premier temps d'évaluer la dégradation de la sensibilité d'une poutre en diamant lorsque la poutre est utilisée en milieu aqueux. Ensuite nous évaluerons, plus spécifiquement leur sensibilité massique typique dans un tel environnement.

#### 4.2.b Comparaison de la sensibilité d'une poutre dans un milieu faiblement amorti et dans un milieu fortement amorti

En milieu liquide, les propriétés de résonance des poutres sont dégradées par l'amortissement visqueux et la masse volumique du fluide. Cela entraîne par conséquent une dégradation de leur sensibilité. Il est donc intéressant de comparer la sensibilité d'une poutre dans l'air et en milieu aqueux. Pour cela, nous avons électro-déposé du cuivre à la surface d'une poutre en diamant à partir d'une solution de sulfate de cuivre de 100mM tout en suivant l'évolution de sa fréquence de résonance en temps réel. Au préalable, la fréquence de résonance de la poutre a été mesurée dans l'air avant de la monter dans une cellule liquide. A la fin du dépôt de cuivre, la poutre a été retirée de la cellule liquide puis séchée afin de pouvoir mesurer, à nouveau, sa fréquence de résonance dans l'air.

##### Préparation de la poutre :

La poutre utilisée est une poutre en diamant sans pistes de longueur, largeur et épaisseur, 400 $\mu$ m, 200 $\mu$ m et 1,8 $\mu$ m, respectivement. Pour permettre l'électrodéposition du cuivre, sa surface a été préalablement recouverte d'une couche de diamant dopée au bore de 500nm par une reprise de croissance dans le réacteur SEKI, dont les conditions sont décrites dans le chapitre 2. Ces conditions de croissance permettent d'incorporer du bore à une concentration de  $2 \cdot 10^{21}$  at.cm<sup>-3</sup> dans le film de diamant. L'épaisseur de la poutre mentionnée quelques lignes plus haut inclut l'épaisseur de la couche en diamant dopé au bore.

La poutre a ensuite été fixée sur une surface de scotch de cuivre préalablement collée sur une fine lame de verre de 100 $\mu$ m d'épaisseur. Le contact électrique entre le film de diamant dopé au bore et le cuivre est assuré par de la laque d'argent. L'intégralité de la surface de cuivre a été ensuite recouverte de résine *araldite* de manière à ne laisser que la surface de diamant exposée au milieu

environnant. Deux fils de platine ont servi de contre-électrodes et de pseudo-électrode de référence, respectivement. Un schéma du montage et une photo de la cellule électrochimique sont présentés sur la figure 4.7.

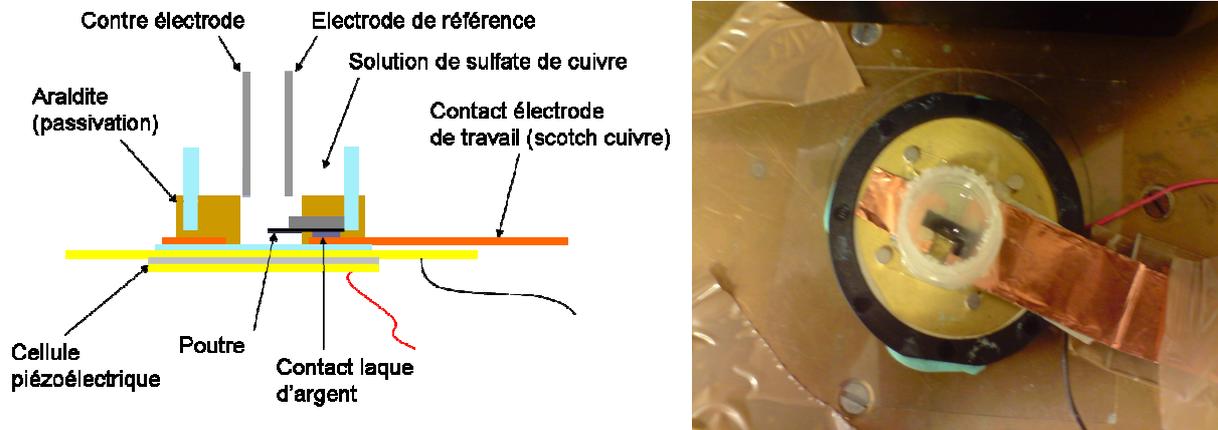


Figure 4.7 : Présentation de la cellule liquide pour l'électrodéposition de cuivre

Le système électrochimique était piloté par un potentiostat portable *PalmSens* qui permet l'application de diverses techniques ampérométriques et potentiométriques. L'électro-déposition du cuivre a été effectuée par chronoampérométrie en appliquant une différence de potentiel de  $-300\text{mV}$  entre la poutre (électrode de travail) et la pseudo-électrode de référence. L'évolution du courant parcourant l'électrode de travail a été suivie en temps réel en même temps que la fréquence de résonance de la poutre.

La figure 4.8 présente l'évolution de la fréquence de résonance de la poutre et du courant parcourant l'électrode de travail tout au long de l'électrodéposition du cuivre. Nous pouvons constater que la tendance des deux courbes peut être corrélée, ce qui suggère que la variation de fréquence de résonance est bien liée à la déposition du cuivre au cours du temps. Ceci montre la possibilité de coupler la transduction à base de micro-poutres avec une méthode électrochimique exploitant une électrode intégrée à la structure, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 2.

A la fin de l'électro-déposition, nous pouvons voir que la fréquence de résonance dans la solution sulfate de cuivre a diminué de  $54\text{ Hz}$ . Le tableau 4.2 présente les valeurs de la fréquence de résonance de la poutre dans l'air, avant et après dépôt de cuivre, la différence des deux valeurs et le rapport entre la variation de fréquence dans l'air et la variation de fréquence dans la solution de sulfate de cuivre, suite à l'électro-déposition.

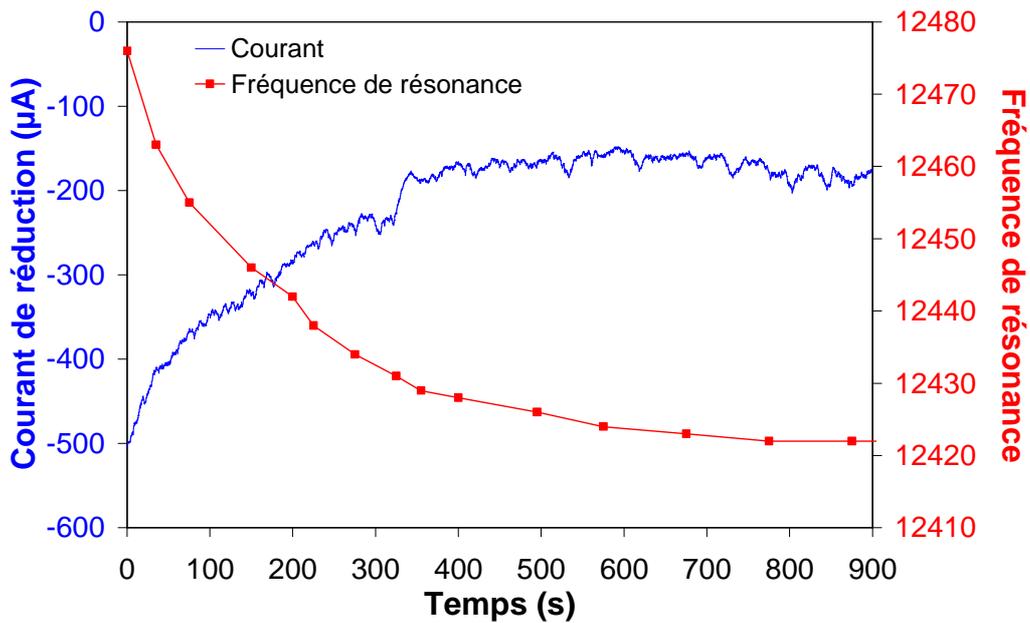


Figure 4.8: Suivi de l'évolution du courant de réduction du cuivre et de la fréquence de résonance de la poutre au cours de l'électrodéposition du cuivre

Tableau 4.2 : Comparaison de la sensibilité gravimétrique d'une poutre en diamant conducteur par des électro-déposition de cuivre

$f_0$ dans l'air avant dépôt (Hz)	$\Delta f_0^{\text{air}}$ après dépôt et séchage (Hz)	$\Delta f_0^{\text{liq}}$ après dépôt (Hz)	Rapport $\Delta f_0^{\text{air}} / \Delta f_0^{\text{liq}}$
30919,8	-1081,2	-54,0	20,02

Cette étude met en évidence que la sensibilité de la poutre caractérisée ici est 20 fois plus faible en milieu aqueux que dans l'air. La sensibilité globale de cette poutre à l'électro-déposition d'une couche de cuivre est donc significativement dégradée en milieu aqueux. Nous avons vu dans la partie précédente que le dépôt d'un matériau sur toute la surface d'une poutre modifiait sa masse et son élasticité globale. En considérant la quantité de charges échangées, au cours de l'électrodéposition, nous avons évalué l'épaisseur de cuivre électrodéposé sur la poutre à 480 nm.

Il est donc peu avantageux d'exploiter la sensibilité gravimétrique des poutres résonantes en milieu aqueux. Cependant, il a été mis en évidence dans de nombreuses études que les poutres résonantes en milieu aqueux pouvaient être très sensibles à des variations d'état de surface qui pouvaient contribuer à faire varier l'élasticité des structures [Thundat1995, Ren2004, Dorignac2006, Eom2007, Cherian2002] ainsi que la force hydrodynamique appliquée [Kwon2007].

#### 4.2.c Mesures en milieu fortement amorti (eau)

Utilisées en tant que transducteurs bio-chimiques, nos poutres en diamant opèreront essentiellement en milieu aqueux pour ne pas dénaturer les espèces biologiques immobilisées sur leurs surfaces. Pour cette raison, nous proposons d'étudier la réponse des poutres en milieu aqueux. Comme décrit par le modèle de Sader et d'après la littérature [Sader1998], les propriétés de résonance des poutres sont dépendantes de la masse volumique et de la viscosité dynamique du fluide qui contribuent à modifier la force hydrodynamique, décrite dans le chapitre 1, appliquée sur la poutre. Nous étudierons donc, dans ce chapitre, l'influence de la densité et de la viscosité d'un fluide sur les propriétés de résonance de poutres en diamant. Ceci nous permettra, en parallèle, d'évaluer la sensibilité gravimétrique de nos structures en milieux aqueux. Enfin, nous nous intéresserons à l'influence de la concentration en sels ioniques dans une solution aqueuse.

##### *4.2.c.i Influence de la densité et de la viscosité du fluide sur les propriétés de résonance*

L'étude du comportement fréquentiel des poutres dans différents fluides Newtoniens nous permettra d'une part de vérifier la cohérence de leurs réponses avec le modèle de Sader et d'autre part de décorrélérer l'influence de la viscosité dynamique et de la densité du milieu sur les propriétés de résonance de nos poutres. Pour cela nous avons utilisé des mélanges binaires eau-éthanol.

Les mélanges eau-éthanol ont une densité qui diminue lorsque l'on augmente la proportion d'éthanol puisque la densité de l'éthanol est plus faible que celle de l'eau. En revanche, la viscosité dynamique de ce type de mélanges varie de manière non monotone et relativement peu en augmentant la proportion d'éthanol. L'étude de la réponse fréquentielle des poutres en diamant en fonction de la proportion d'éthanol dans un mélange eau-éthanol nous permettra donc de bien différencier l'impact de la densité et de la viscosité dynamique sur la fréquence de résonance et le facteur de qualité des poutres. D'autre part, comme nous l'avons vu avec la théorie d'Euler-Bernoulli, dans le chapitre 1 (partie 1.5.c), la densité du milieu contribue à augmenter la masse apparente des poutres. Cela nous permettra d'avoir une évaluation de la sensibilité des poutres à une variation de masse en milieu aqueux.

Avant d'étudier le comportement des micro-poutres en diamant dans les mélanges eau-éthanol, il est important de déterminer la valeur des paramètres de masse volumique et de viscosité dynamique du mélange en fonction de la proportion d'éthanol, pour avoir un modèle conforme aux conditions expérimentales. La masse volumique du mélange eau-éthanol est décrite par l'équation (4.6) [Peuvrel2003] où  $\rho_{\text{eau\_eth}}$ ,  $\rho_{\text{ethanol}}$  et  $\rho_{\text{eau}}$  sont les masses volumiques du mélange eau-éthanol, de l'éthanol et de l'eau, respectivement,  $\omega_{\text{ethanol}}$  est la proportion massique d'éthanol dans le mélange qui est calculée en fonction de sa proportion volumique par l'équation (4.7).  $M_{\text{ethanol}}$ ,  $M_{\text{eau}}$  et  $\Psi_{\text{ethanol}}$  étant la masse molaire de l'éthanol et de l'eau et la proportion volumique d'éthanol, respectivement.

$$\rho_{eau\_eth}^{ideale}(T) = \frac{1}{\left(\frac{\omega_{ethanol}}{\rho_{ethanol}(T)}\right) + \left(\frac{1-\omega_{ethanol}}{\rho_{eau}(T)}\right)} \quad (4.6)$$

$$\omega_{ethanol} = \frac{\psi_{ethanol} M_{ethanol}}{(\psi_{ethanol} M_{ethanol} + (1-\psi_{ethanol}) M_{eau})} \quad (4.7)$$

La masse volumique de mélanges eau-éthanol calculée à T=20°C à partir des équations (4.6) et (4.7) et leur viscosité dynamique à 20°C [Peuvrel2003] sont représentées dans la figure 4.9 en fonction de la proportion volumique d'éthanol. A 20°C, la masse volumique de l'eau et de l'éthanol sont égales à 1000 kg.m<sup>-3</sup> et à 790 kg.m<sup>-3</sup>, respectivement.

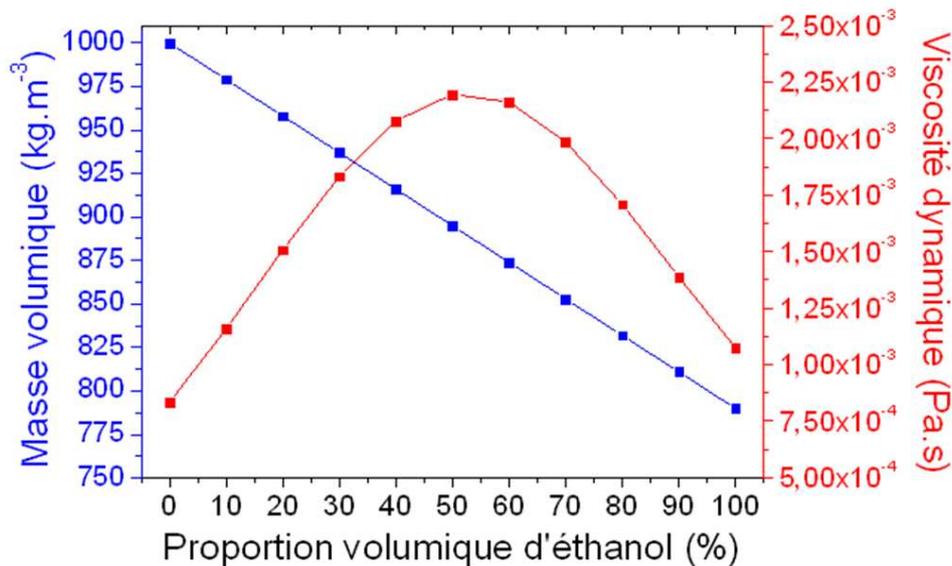


Figure 4.9: Courbes théoriques de la masse volumique et de la viscosité dynamique d'un mélange eau-éthanol en fonction de la proportion d'éthanol.

Dans cette étude, deux poutres en diamant polycristallin, référencées AQVIS1 et AQVIS2, respectivement, ont été utilisées. Elles sont chacune de longueur et épaisseur différentes mais ont des propriétés de résonance relativement proches dans l'eau pure. Leurs dimensions sont mentionnées dans le tableau 4.3. L'étude de l'évolution de leurs propriétés de résonance, en faisant varier la proportion volumique d'éthanol dans l'eau, nous permettra dans un premier temps de vérifier la cohérence de leur comportement dans un environnement fluide par rapport au modèle développé par Sader. Dans un second temps, après avoir vérifié la corrélation de ce modèle avec le comportement de ces poutres, nous l'utiliserons pour évaluer leur sensibilité gravimétrique en milieu aqueux. Il est important de noter ici que ces deux poutres sont issues d'un lot de poutres de première génération sans pistes qui n'ont pas été réalisées dans des moules de silicium mais par croissance directe des motifs en diamant sur un substrat de silicium brute. Ces dernières ne présentent donc pas d'ex-croissance de

diamant sur leur contour et pourront ainsi être modélisées par le modèle de Sader appliqué à des géométries rectangulaires.

Tableau 4.3: Dimensions des poutres AQVIS1 et AQVIS2

Référence des poutres	Longueur ( $\mu\text{m}$ )	Largeur ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )
Poutre AQVIS1	400	200	2.15
Poutre AQVIS2	250	200	1.05

Les figures 4.10a et b présentent l'évolution de la fréquence de résonance et du facteur de qualité des poutres AQVIS1 et AQVIS2 en fonction de la proportion volumique d'éthanol dans l'eau.

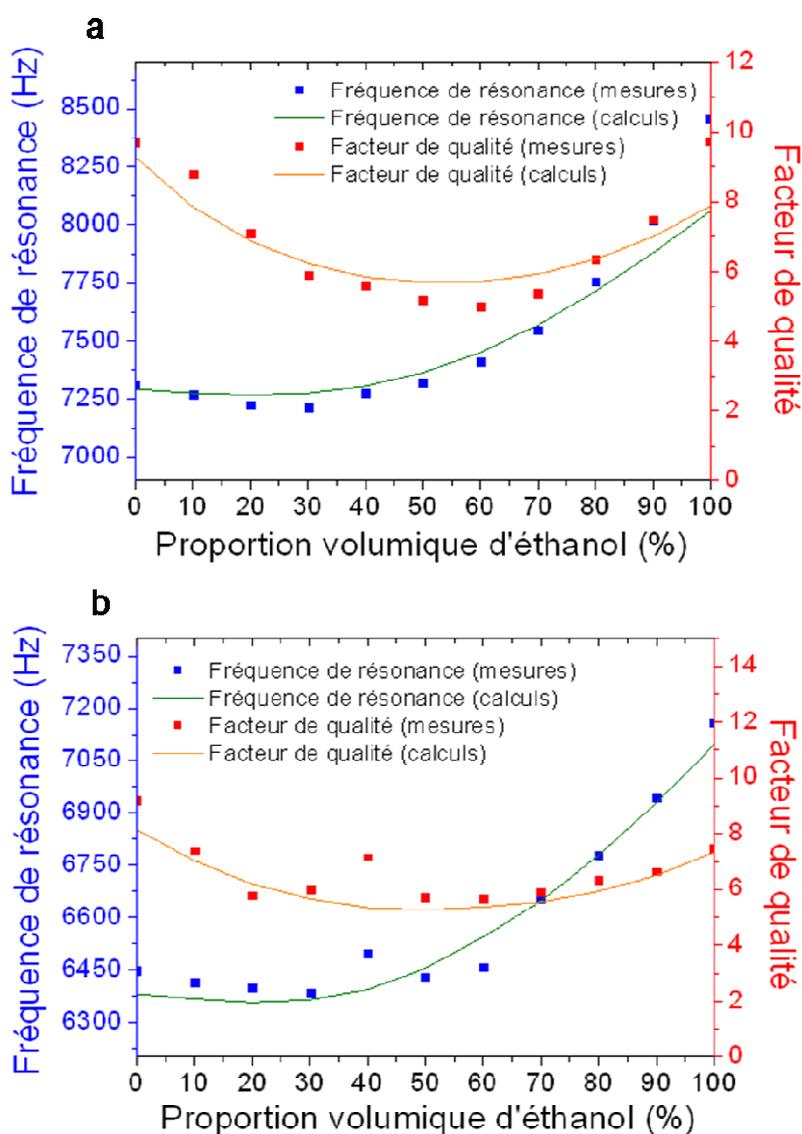


Figure 4.10: Réponse dynamique des poutres AQVIS1 (a) et AQVIS2 (b) dans un mélange binaire eau-éthanol en fonction de la proportion volumique d'éthanol

Sur ces deux figures, nous pouvons observer que les propriétés de résonance des deux poutres semblent bien se superposer avec les courbes calculées à partir du modèle de Sader. Par ailleurs, ce type de comportement a été observé sur divers types d'oscillateurs mécaniques, incluant des poutres [Vancura2008, Guirardel2003].

Sur les figures 4.10a et b, l'évolution du facteur de qualité des deux poutres est visiblement fortement dépendant de l'évolution de la viscosité dynamique du fluide présenté sur la figure 4.9 en fonction de la proportion volumique d'éthanol. En effet, l'évolution du facteur de qualité suit une tendance quasi-inversement proportionnelle à la viscosité dynamique. La variation des fréquences de résonance montre qu'elles sont sensibles à la fois à la masse volumique et à la viscosité dynamique du milieu. En effet, pour des proportions volumiques d'éthanol inférieures à 30%, la fréquence de résonance a tendance à diminuer faiblement alors que la masse volumique diminue et que la viscosité dynamique augmente. A l'inverse, la fréquence de résonance augmente pour des proportions volumiques d'éthanol supérieures à 30% en même temps que la masse volumique et la viscosité dynamique diminuent. Cette observation est cohérente avec l'expression des valeurs des modes de résonance propres définies dans le chapitre 1 (équation 1.32) et qui montre que ces derniers dépendent de la masse ajoutée (partie réelle) sur la poutre et des pertes d'amortissement fluide (partie imaginaire).

Nous avons donc vérifié ici que les propriétés de résonance des deux poutres en diamant caractérisées ici variaient en adéquation avec le modèle de Sader suite à un changement de force hydrodynamique. Nous pouvons donc utiliser ce modèle pour évaluer la sensibilité de ces poutres à un changement de masse volumique du milieu. La réponse des poutres à une variation de masse volumique permettra en parallèle d'évaluer la sensibilité gravimétrique de ces deux poutres en milieu aqueux.

#### *4.2.c.ii Evaluation de la sensibilité des poutres à une variation de masse volumique et de masse*

En décorrélant l'influence de la viscosité de l'influence de la masse volumique du fluide sur la fréquence de résonance, il nous est possible d'évaluer la sensibilité des deux poutres à une variation de masse volumique du milieu. Cela reviendra, en parallèle, à évaluer leur sensibilité gravimétrique en milieu aqueux. En effet, nous avons observé que le modèle de Sader était fidèle aux variations des propriétés de résonance des poutres dans les mélanges eau-éthanol. L'idée est donc d'utiliser ce même modèle mais cette fois en fixant le paramètre de viscosité à celui de l'eau pure afin de s'affranchir de la contribution de la viscosité. La pente de la courbe de l'évolution de la fréquence de résonance en fonction de la masse volumique du fluide nous permettra d'évaluer la sensibilité gravimétrique des poutres en milieu aqueux. La figure 4.11 présente les variations de fréquence de résonance des poutres AQVIS1 et AQVIS2, prédites par le modèle de Sader, en fonction de la variation de masse volumique du fluide environnant.

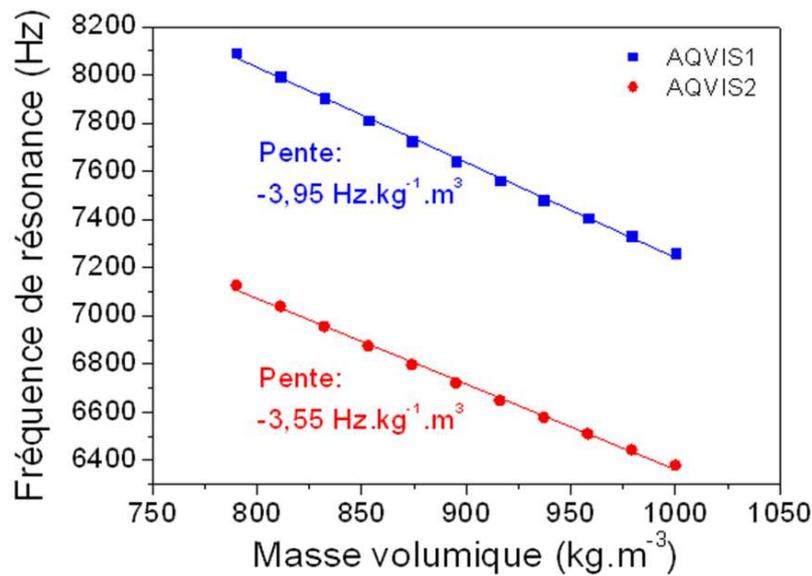


Figure 4.11: Fréquence de résonance des poutres AQVIS1 et AQVIS2 en fonction de la masse apparente induite par la masse volumique du mélange

Comme nous pouvons le voir ici, les variations de fréquence de résonance des deux poutres en fonction de la masse volumique peuvent être approchées par des régressions linéaires. La pente de ces droites correspond à la sensibilité de ces poutres à une variation de masse volumique. A partir du paramètre  $g_2$ , décrit dans le chapitre 1 par l'équation (1.29) comme la masse de fluide par unité de longueur exercée sur la poutre, la sensibilité gravimétrique de ces deux poutres peut être déterminée en représentant l'évolution de la fréquence de résonance de ces deux poutres en fonction de  $g_2 \cdot L$ , où L est la longueur de la poutre considérée. Cette évolution est présentée sur la figure 4.12.

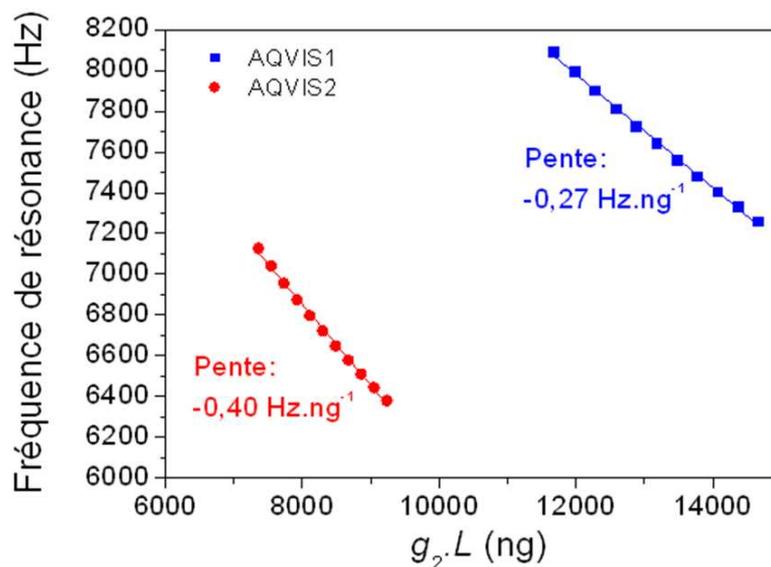


Figure 4.12: Evolution de la fréquence de résonances des poutres AQVIS1 et AQVIS2 en fonction de la masse apparente de fluide  $g_2 \cdot L$

Les sensibilités des deux poutres par rapport à une variation de masse volumique et à une variation de masse sont reportée dans le tableau 4.4, respectivement.

Tableau 4.4: Sensibilité des poutres AQVIS1 et AQVIS2 à une variation de masse volumique (ligne 2) et de masse (ligne 3)

Poutre	AQVIS1	AQVIS2
Sensibilité à la masse volumique ( $\text{Hz.kg}^{-1}.\text{m}^3$ )	-3,95	-3,55
Sensibilité gravimétrique ( $\text{Hz.ng}^{-1}.\text{cm}^2$ )	-540	-800

En considérant, dans un premier temps, la sensibilité massique des deux poutres, nous pouvons noter que la poutre la moins longue (AQVIS2) est la plus sensible malgré le fait que sa fréquence de résonance soit inférieure à celle de la poutre AQVIS1. Cela est cohérent avec la théorie puisque la sensibilité à la masse ne dépend pas de l'épaisseur de la poutre mais dépend fortement de sa longueur. Par ailleurs, nous pouvons observer que ces valeurs de sensibilité massique sont faibles. En effet, dans le cas où la surface des deux poutres sont fonctionnalisées, elles auront une sensibilité gravimétrique de  $-0,27 \text{ Hz.ng}^{-1}$  et  $-0,40 \text{ Hz.ng}^{-1}$ , respectivement. Or l'immobilisation de molécules d'intérêt sur la surface des poutres induit typiquement une augmentation de masse inférieure à quelques ng. Considérons, à titre d'exemple, le cas de détection de séquences d'ADN, sur la poutre AQVIS2. Un brin d'ADN constitué de 30 bases a une masse d'environ  $1,6.10^{-20} \text{ g}$ . En imaginant que la densité de brins greffés sur les deux faces de la poutre soit de l'ordre de  $10^{13} \text{ molécules.cm}^{-2}$ , la masse ajoutée sur la poutre serait alors de 160 pg. Cela induirait une décroissance de la fréquence de résonance de la poutre de 64 mHz seulement. Cet exemple illustre donc que la contribution de la masse sur la sensibilité de nos poutres s'avère difficilement exploitable, en milieu liquide pour faire de la bio-détection.

En revanche, le tableau 4.4 montre que la sensibilité de ces poutres à une variation de masse volumique du fluide est relativement importante puisqu'une variation de masse volumique de  $1 \text{ kg.m}^{-3}$  au voisinage de la poutre est susceptible d'induire une variation de fréquence de résonance de quelques Hertz. Des changements d'état de surface des poutres, par exemple par l'immobilisation de molécules chargées, seront susceptibles de faire varier la masse volumique du fluide au voisinage de la poutre par la déplétion d'ions de charge identique aux charges immobilisées et l'attraction d'ions de charge opposée. Il peut être envisagé que la variation de masse volumique résultante soit suffisamment importante pour induire des variations de fréquence de résonance significatives. Comme en biologie, un grand nombre de molécules d'intérêt sont chargées, comme l'ADN, cette contribution pourrait être exploitée.

### 4.3 Evaluation expérimentale de la sensibilité des poutres en diamant liée à l'immobilisation de molécules chargées sur leur surface

#### 4.3.a Description du plan d'étude

En milieu liquide, les propriétés de résonance des poutres peuvent être influencées par des interactions intermoléculaires entre les espèces immobilisées sur la poutre et entre ces dernières et les ions en solution. Ces interactions sont mises en évidence en régime statique car ce sont elles qui contribuent à faire varier les contraintes surfaciques induisant la flexion des poutres. En régime dynamique, l'influence des interactions intermoléculaires est, à ce jour, toujours mal connu. En 1995, Thundat a observé une augmentation de la fréquence de résonance de poutres exposées à de la vapeur de mercure [Thundat1995]. La réponse de ces poutres ne pouvait donc pas être explicitée par la seule augmentation de la masse des poutres puisque dans ce cas une diminution de la fréquence de résonance de la poutre aurait été observée. Thundat a alors attribué cette variation positive de fréquence de résonance à une variation d'élasticité des poutres. Par la suite, la variation d'élasticité d'une poutre résonante a été explicitée par une variation des contraintes surfaciques indépendantes des déformations. Cette hypothèse a été reprise et modélisée par la suite pour décrire le comportement de poutres résonantes à des contraintes surfaciques indépendantes des déformations [Ren2004, McFarland2005, Hwang2006, Zhang2004, Chen1995, Dornnac2006]. Pour cela, un terme décrivant les contraintes surfaciques  $\sigma$  a été rajouté à l'équation d'Euler-Bernoulli. L'équation d'Euler-Bernoulli modifiée est décrite par l'équation (4.8).

$$EI^* \frac{\partial^4 D(x,t)}{\partial x^4} - \sigma L \frac{\partial^2 D(x,t)}{\partial x^2} + \rho A \frac{\partial^2 D(x,t)}{\partial t^2} = 0 \quad (4.8)$$

La résolution de cette équation permet de déterminer la dépendance des poutres résonantes à une variation de contraintes surfaciques indépendantes des déformations. Elle est décrite par l'équation (4.9) [McFarland2005, Hwang2006] :

$$f_o^\sigma = f_o \sqrt{\frac{24 \sigma L^3}{\pi^2 E I e^3}} \quad (4.9)$$

Ce modèle a été utilisé pour expliciter les variations de fréquences de résonance induites par l'adsorption de vapeurs, ou d'espèces biologiques à la surface de poutres résonantes [McFarland2005, Hwang2006, Thundat1995]. Ce modèle semblait pertinent puisque les données expérimentales se superposaient bien aux courbes théoriques pour des valeurs de contraintes surfaciques cohérentes avec les valeurs obtenues lorsque des poutres étaient utilisées en régime statique [McFarland2005].

Pourtant, des études plus récentes ont remises en question ce modèle en argumentant que dans le cas d'une poutre encastree-libre, les contraintes surfaciques indépendantes des déformations pouvaient être relâchées par une elongation ou une contraction de la poutre, contrairement à une structure

encastrée-encastrée [Lu2005, Zhang2008, Verner2009]. Ainsi ces études ont mis en avant le fait que des contraintes surfaciques indépendantes des déformations ne pouvaient pas induire de variations de fréquence de résonance. Par contre, elles ont montré que des variations contraintes surfaciques dépendantes des déformations pouvaient induire des variations d'élasticité de la poutre et donc des variations de fréquence de résonance. En effet, dans l'équation d'Euler-Bernoulli, le terme correspondant aux contraintes surfaciques dépendantes des déformations s'ajoute au terme  $EI$  décrivant l'élasticité de la structure (équation (4.10)). Dans cette équation  $b_{sup}$  et  $b_{inf}$  sont les contraintes surfaciques dépendantes des déformations sur la face supérieure et inférieure de la poutre, respectivement.

$$EI \left( 1 + \frac{3(b_{inf} + b_{sup})}{E e} \right) \frac{\partial^4 D(x,t)}{\partial x^4} + \rho A \frac{\partial^2 D(x,t)}{\partial t^2} = 0 \quad (4.10)$$

Suivant cette équation, la variation du coefficient d'élasticité d'une poutre en fonction des contraintes surfaciques dépendantes des déformations est inversement proportionnelle au produit du module d'Young épaisseur du film. Il en découle que pour des poutres d'épaisseur micrométriques, une variation de contraintes surfaciques dépendantes des déformations induira une variation d'élasticité très faible et par conséquent une variation de fréquence de résonance négligeable. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas du diamant qui a un module d'Young élevé. Suivant ces considérations, les contraintes surfaciques dépendantes des déformations ne peuvent induire des réponses significatives de poutres résonantes que dans le cas d'épaisseurs sub-micrométriques ou de module d'Young faibles. Nos poutres en diamant sont par conséquent peu sensibles aux contraintes surfaciques dépendantes des déformations.

Nous avons évoqué quelques lignes plus haut, que selon la théorie d'Euler-Bernoulli, les contraintes surfaciques indépendantes des déformations n'influençaient pas la fréquence de résonance d'une poutre. Cependant ces prédictions découlaient du modèle 1-dimension de la théorie d'Euler-Bernoulli. Plus récemment, Lachut et Sader ont démontré, en considérant un modèle 2-dimensions, que les contraintes surfaciques indépendantes de la déformation pouvaient induire des variations de fréquence de résonance [Lachut2007]. Selon ce modèle et dans le cas de poutres rectangulaires, la variation de fréquence de résonance d'une poutre en fonction des contraintes surfaciques indépendantes des déformations peut être décrite par l'équation (4.11), où  $\sigma$  est le terme désignant les contraintes surfaciques indépendantes des déformations.

$$\frac{\Delta f_o}{f_o} \cong -0,042 \frac{\nu(1-\nu)}{E e} \left( \frac{l}{L} \right) \left( \frac{l}{e} \right)^2 \sigma \quad (4.11)$$

Cette équation montre que, comme dans le cas des contraintes surfaciques dépendantes des déformations, la variation de fréquence de résonance induite par une variation de contraintes

surfauques indépendantes des déformations est négligeable dans le cas de poutres dont les dimensions sont supérieures au micromètre.

Nous avons vu ici que suivant des modèles récents, que les poutres résonantes de dimensions micrométriques étaient peu sensibles aux variations de contraintes surfauques. Pourtant, diverses études ont reportées des variations significatives de fréquences de résonance de poutres exposées à des analytes, qui ne pouvaient pas être expliquées par la seule augmentation de la masse des poutres [Hwang2006, Cherian2002, Kim2008].

Des groupes ont proposé des explications alternatives, comme des variations de force hydrodynamique appliquée sur les poutres induites par un changement d'état de surface (hydrophobicité, forces électrostatiques). Par ailleurs, il a été décrit qu'une couche d'analytes dense de quelques nanomètres peut être vue comme une couche compacte ayant un module d'Young équivalent [Stakowiak2006]. Dans ce cas, l'augmentation du nombre d'analytes s'immobilisant sur une poutre lorsque cette dernière y est exposée peut contribuer à changer son élasticité globale.

Nous voyons donc au travers de cet état de l'art, que la réponse de poutres résonantes à l'immobilisation d'espèces sur leur surface reste encore mal explicitée bien que plusieurs études impliquant des micro-poutres résonantes aient reporté des réponses significatives de ces transducteurs à l'adsorption d'espèces biochimiques. Dans la partie précédente nous avons déterminé que nos micro-poutres en diamant avaient une sensibilité gravimétrique insignifiante en milieu liquide. Dans cette partie, nous proposons donc de mettre en évidence et d'évaluer leur sensibilité aux interactions intermoléculaires.

Pour cela nous proposons une étude basée sur l'immobilisation de terminaisons acide carboxylique sur leur surface. Suivant la valeur du pH, les terminaisons acides carboxyliques peuvent être protonées ou déprotonées. Dans le cas où elles sont déprotonées pour des valeurs de pH supérieures au pKa du couple acido-basique R-COOH/R-COO<sup>-</sup>, où R est la chaîne carbonée sur laquelle est liée la fonction acide carboxylique, elles présentent des charges négatives R-COO<sup>-</sup>. Des terminaisons acides carboxyliques voisines ont, dans ce cas, tendance à se repousser électrostatiquement, à attirer les ions positifs et à repousser les ions négatifs du milieu ionique. A l'inverse, lorsque les terminaisons acides carboxyliques sont protonées, pour des valeurs de pH inférieures au pKa du couple R-COOH/R-COO<sup>-</sup>, les terminaisons ne présentent plus de charges négatives. Il n'y a donc plus de forces électrostatiques s'exerçant entre les terminaisons voisines et les ions en solution. En revanche, des terminaisons R-COOH voisines sont susceptibles de subir des forces de Van der Waals qui sont de nature attractive [Watari2007].

L'idée est donc d'exploiter ces deux états des fonctions acides carboxyliques pour mettre en évidence l'influence de la présence de charges à la surface des poutres et des changements de régimes d'interactions intermoléculaires. Pour cela, nous fonctionnaliserons la surface de poutres en diamant monocouches de manière à ce qu'elles présentent des terminaisons acides carboxyliques. Pour cela,

nous utiliserons la méthode de greffage décrite par Agnès et al [Agnès2010] et qui permet de greffer en une étape des molécules possédant des terminaisons amines primaires sur une surface hydrogénée de diamant. Nous avons opté pour cette méthode de greffage pour sa simplicité et son efficacité. L'acide amino-caproïque, dont la structure moléculaire est présentée sur la figure 4.13a, est composée d'une chaîne carbonée à 5 carbones dont les deux terminaisons sont une amine primaire et un acide carboxylique, respectivement. Elle sera greffée via l'amine primaire sur la surface préalablement hydrogénée des poutres en diamant, comme l'illustre la figure 4.13b

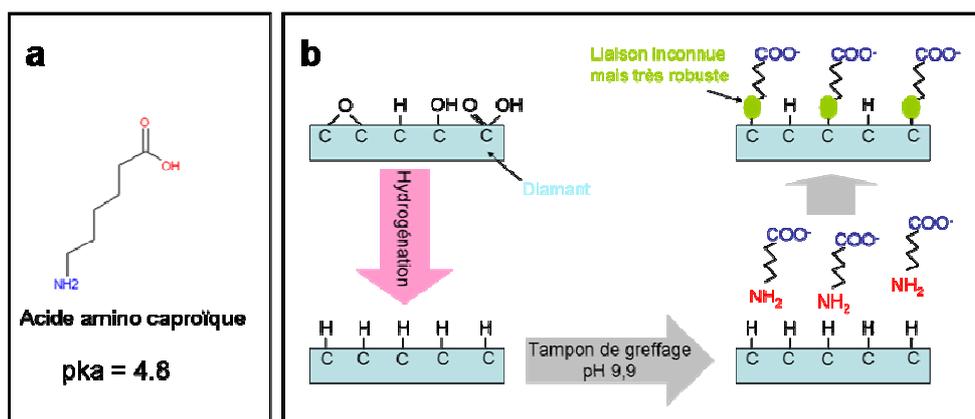


Figure 4.13 : a) représentation d'une molécule d'acide amino-caproïque et b) illustration du procédé de greffage sur diamant hydrogéné

Des analyses XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) nous ont permis de valider le greffage sur des films de diamant polycristallin témoins ayant subi exactement les mêmes étapes de procédé de fabrication que les poutres. Ces analyses n'ont pas été effectuées directement sur les poutres car ces dernières sont de dimensions trop petites pour être ciblées de manière précise par le faisceau d'électrons.

Après greffage des fonctions acides carboxyliques, la réponse fréquentielle des poutres en diamant en fonction du pH a été étudiée et comparées à la réponse de poutres identiques non fonctionnalisées à surface hydrogénée. Pour cela plusieurs cycles de pH ont été effectués afin de vérifier la stabilité de la réponse des poutres comme illustré sur la figure 4.14.

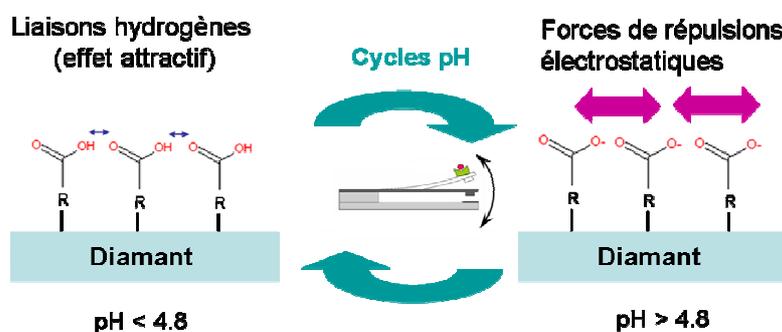


Figure 4.13 : Illustration de l'influence des cycles pH sur les terminaisons acides carboxyliques

### 4.3.b Présentation du dispositif d'analyses XPS

L'analyse XPS permet de déterminer la composition atomique de la surface des échantillons analysés sur une profondeur de quelques couches atomiques. Les analyses sont effectuées sous ultravide à  $10^{-10}$  Torr. Les figures 4.14a et b présentent un schéma et une vue du spectromètre XPS utilisé.

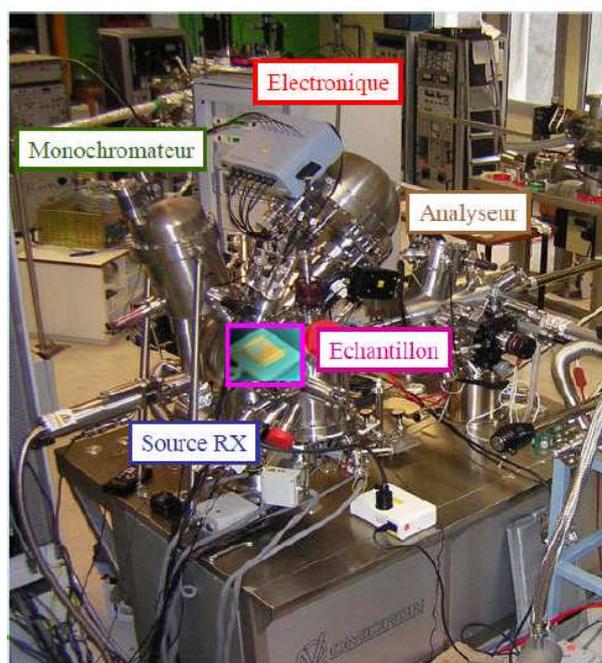


Figure 4.14 : Photographie de l'équipement d'analyse XPS

Il consiste en un tube à rayons X, constitué d'une anode  $AlK\alpha$  ( $h\nu=1486.6\text{eV}$ ) et d'un monochromateur ( $AlK\alpha$  FWHM  $0.25\text{eV}$ ), pour la génération et le filtrage des rayons X incidents, d'un dispositif de focalisation des électrons émis en provenance de la surface de l'échantillon, d'un spectromètre hémisphérique (analyseur), d'un détecteur à électrons et d'un système d'acquisition des données. L'échelle de l'énergie de liaison des spectres XPS sera calibrée par rapport au pic  $Af\ 7/2$  de l'or situé à  $84.0\text{eV}$ . D'autre part, la ligne de base du spectre sera corrigée du signal de fond induit par les interactions inélastiques en utilisant une fonction de Shirley [Shirley].

Dans notre étude, nous souhaitons vérifier la présence de terminaisons  $-COOH$  à la surface des films de diamant préalablement hydrogénés. Nous nous intéresserons donc, en particulier, au pic  $O1s$  de l'oxygène. Pour conclure sur le succès de la fonctionnalisation, l'analyse de quatre échantillons ayant subi chacun des traitements différents était nécessaire. Chaque film de diamant analysé a subi la même étape d'hydrogénation de sa surface sous plasma hydrogène microonde. Les échantillons analysés par XPS sont référencés HD, HD+TP10min, HD+greffage et HD+cycles\_pH, respectivement.

- Echantillon HD : Ce film de diamant a été analysé par XPS directement après l'étape d'hydrogénation. Son spectre servira donc de référence, en particulier en ce qui concerne l'intensité du pic O1s.

- Echantillon HD+TP10min : Après l'étape d'hydrogénation, ce film de diamant a été plongé dans la solution de tampon phosphate utilisée pour le greffage, pendant 10 min. La concentration et le pH de la solution de tampon phosphate étaient ajustés à 0.2M et 9,9 respectivement. Ici, aucune molécule d'acide amino-caproïque n'a été dissoute dans la solution. L'analyse de cet échantillon permettra donc de déterminer si la surface de diamant se modifie dans le tampon phosphate utilisé pour la fonctionnalisation.

- Echantillon HD+greffage : Après hydrogénation, cet échantillon a été plongé dans la solution de tampon phosphate décrite ci-dessus, mais cette fois en présence d'acide amino-caproïque, pendant 10min. La concentration de l'acide amino-caproïque a été fixée ici à 800 $\mu$ M. Le spectre XPS de cet échantillon, comparé à celui des deux premiers échantillons, permettra de conclure ou non sur la présence de fonctions -COOH à la surface de l'échantillon après greffage, en fonction de l'intensité du pic O1s.

- Echantillon HD+cycles pH : Après hydrogénation, cet échantillon subira trois cycles de pH 12 à pH 3.5 dans des solutions de tampon phosphate de concentration 0.2M et sans acide amino-caproïque. Cet échantillon permettra de déterminer l'effet des cycles pH sur l'état de surface d'un film de diamant hydrogéné.

A la fin de chaque traitement, chaque échantillon a été rincé à l'eau désionisée et séché sous flux d'argon avant d'être analysé par XPS.

#### 4.3.c Suivi de greffage des terminaisons -COOH

##### 4.3.c.i Préparation des poutres

Avant greffage, la surface des poutres ont été nettoyées dans un mélange de type piranha (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 33% : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% ; 1 : 5) pendant 1h afin de retirer tout résidu éventuel de résine de photolithographie de la surface des poutres. Ensuite, les poutres ont été exposées à un plasma hydrogène généré par microonde dans le réacteur THOR décrit dans le chapitre 2, afin d'hydrogéner leur surface. Les conditions d'hydrogénation sont résumées dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5: Conditions d'hydrogénation des surfaces en diamant

Puissance MW (kW)	Pression (mbar)	Flux H <sub>2</sub> (sccm)	Température (°C)	Durée (min)
2.2	25	200	500-600	20

#### *4.3.c.ii Fonctionnalisation des poutres*

Les solutions de greffage ont été préparées en dissolvant de l'acide amino-caproïque anhydre dans une solution de tampon phosphate à 0.2 M à pH 9,9. Le suivi de greffage de l'acide amino-caproïque a été réalisé en temps réel. Au préalable, un suivi de la fréquence de résonance des poutres a été effectué dans une solution de tampon phosphate à 0.2 M à pH 9,9 dépourvue d'acide amino-caproïque (tampon phosphate de rinçage). Cette étape était nécessaire pour stabiliser la fréquence de résonance des poutres lorsque ces dernières passent de l'air à un milieu aqueux et ionique. Après stabilisation de la fréquence de résonance, deux rinçages de la cellule liquide ont été effectués successivement avec la même solution de tampon phosphate. Entre chaque rinçage, la fréquence de résonance a été mesurée sur une durée d'au moins dix minutes afin de s'assurer de sa bonne stabilité. La solution de tampon phosphate de rinçage a été par la suite remplacée par la solution de greffage pour l'étape de fonctionnalisation. Elle a été préparée en dissolvant de l'acide amino-caproïque anhydre dans du tampon phosphate 0,2 M à pH 9,9. Durant cette étape, l'évolution de la fréquence de résonance a été suivie en temps réel jusqu'à sa stabilisation puis la cellule liquide a été à nouveau rincée plusieurs fois par la solution de tampon phosphate de rinçage. A nouveau, entre chaque rinçage, la fréquence de résonance a été suivie sur une durée d'au moins dix minutes afin de s'assurer de sa stabilité.

La figure 4.15a montre l'évolution typique de la fréquence de résonance d'une poutre à la fin de chaque étape de la procédure de fonctionnalisation. Lorsque la cellule liquide est remplie par la solution de tampon phosphate de rinçage, la fréquence de résonance de la poutre tend à décroître. A la fin de la première étape de rinçage, après stabilisation de la fréquence de résonance, sa valeur avait chuté d'environ 9 Hz (Etape R1) par rapport à la mesure initiale (I). Après un deuxième rinçage de la cellule liquide, nous avons jugé la variation de la fréquence de résonance suffisamment faible pour considérer la ligne de base stable puisque ce dernier était inférieur à 2 Hz (Etape R2). Durant l'exposition de la poutre à la solution de greffage, une croissance significative de la fréquence de résonance de la poutre a été obtenue (Etape G). Après stabilisation de la réponse de la poutre, les variations obtenues sont typiquement comprises entre 15 et 20 Hz. Après deux rinçages successifs de la cellule liquide, aucune variation significative de la fréquence de résonance de la poutre n'a été mesurée (Etape R3 et R4). Cela permet de contrôler la stabilité de la ligne de base après exposition de la poutre à l'acide amino-caproïque.

La figure 4.15b présente l'évolution de la fréquence de résonance de trois poutres en diamant identiques durant l'étape de greffage. Trois concentrations d'acide amino-caproïque ont été utilisées, une pour chaque poutre : 10  $\mu$ M, 100  $\mu$ M et 800  $\mu$ M.

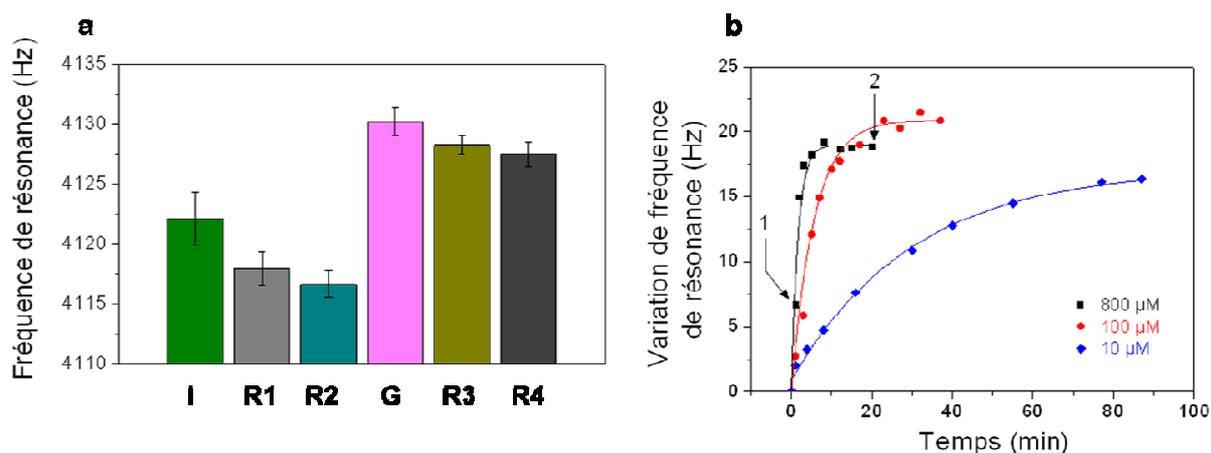


Figure 4.15: a) Evolution de la fréquence de résonance d'une poutre en diamant dans une solution de tampon phosphate de 200mM à pH 9.9 à la fin de chaque étape de la procédure de fonctionnalisation. b) Variation de fréquence de résonance de 3 poutres de dimensions identiques au cours de l'étape de fonctionnalisation pour trois concentrations d'acide amino-caproïque différentes (10 $\mu$ M, 100 $\mu$ M et 800 $\mu$ M)

Comme nous pouvons le voir, les fréquences de résonance des trois poutres suivent la même tendance qui peut être approchée par une exponentielle croissante. De plus, il est clair que la cinétique d'augmentation des fréquences de résonance est liée à la concentration d'acide amino-caproïque puisque l'évolution la plus rapide est observée pour une concentration de 800 $\mu$ M. Elle décroît visiblement lorsque la concentration d'acide amino-caproïque est diminuée. Le tableau 4.6 présente les constantes de temps des fonctions exponentielles croissantes approchant les variations de fréquence des trois poutres extraites sous le logiciel *Origine $\delta$ <sup>TM</sup>*.

Tableau 4.6: Constante de temps du greffage en fonction de la concentration d'acide amino-caproïque

Concentration ( $\mu$ M)	10	100	800
Constante de temps (min)	30.2	5.6	2.7

Le fait d'observer une augmentation de fréquence de résonance plutôt qu'une diminution confirme ici que l'augmentation de la masse induite par l'immobilisation de l'acide amino-caproïque n'est pas la contribution prédominante à la variation du signal.

En résumé, nous pouvons observer une réponse de la poutre qui se traduit par une augmentation de sa fréquence de résonance durant l'immobilisation de l'acide amino-caproïque. Cette variation ne peut donc être expliquée par la seule augmentation de la masse de la poutre. Cela est cohérent avec les faibles valeurs de sensibilités massiques des poutres en milieu aqueux que nous avons évaluées dans la partie précédente. En revanche, la variation observée peut être liée à un changement de régimes d'interactions intermoléculaires à la surface des poutres dû à la présence des terminaisons R-COO<sup>-</sup> qui viennent progressivement s'y immobiliser. Nous vérifierons cette hypothèse en faisant varier le pH sur une large gamme de valeurs incluant le pKa des fonctions acide carboxylique. Mais avant, vérifions

par analyse XPS le succès du greffage ainsi que l'influence des tampons phosphate sur l'état de surface du diamant hydrogéné.

#### 4.3.d Analyses XPS

Les figures 4.16a et b présentent les spectres XPS globaux et centrés sur le pic O1s de l'oxygène, respectivement, des échantillons HD, HD+TP10min, HD+greffage et HD+cycles\_pH. Pour les quatre films, seuls deux pics ressortent du bruit de fond : le pic O1s du carbone et le pic O1s de l'oxygène. Dans les quatre cas, la composante principale du pic C1s du carbone est centrée sur  $285.5 \pm 0.2 \text{ eV}$  et correspond à la signature du diamant. D'autre part, la largeur à mi-hauteur des pics C1s est sensiblement égale d'un film à un autre ( $0.8 \text{ eV}$ ), ce qui implique que pour les quatre films le signal du carbone majoritaire reste celui du diamant. Comme aucun changement significatif du cœur C1s n'est visible entre les quatre spectres, il est préférable de se focaliser plutôt sur le pic O1s de l'oxygène puisque les terminaisons acides carboxyliques de l'acide amino-caproïque contiennent de l'oxygène. Sur les deux figures, l'intensité des pics O1s est normalisée par rapport à l'intensité du pic C1s.

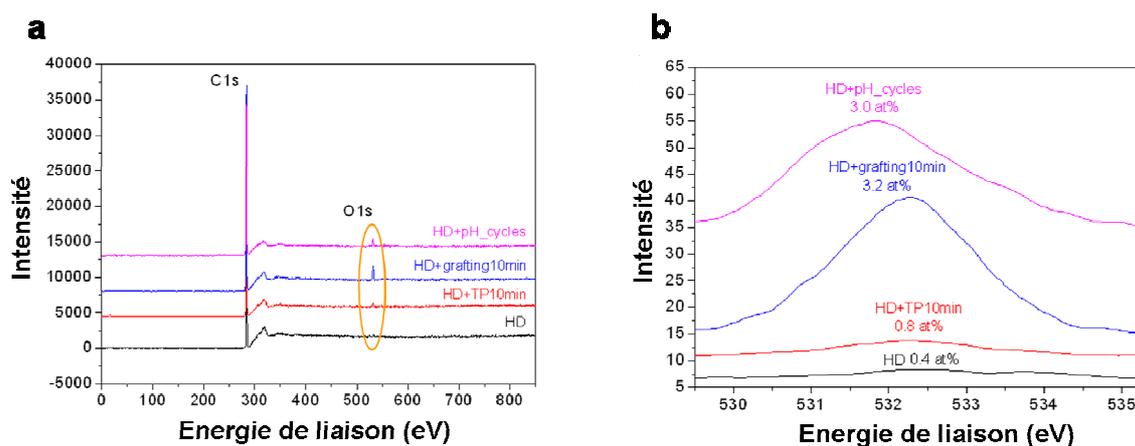


Figure 4.16: Spectres XPS effectués sur les quatre films de diamant polycristallin HD, HD+TP10min, HD+greffage10min et HP+cycles\_pH. A) Spectre global et b) Spectre centré sur le pic O1s de l'élément oxygène

Le pic O1s du spectre de l'échantillon HD est très faible et signifie donc que très peu d'atomes d'oxygènes sont présents à la surface de cet échantillon. Il en est de même pour l'échantillon HD+TP10min. Cela implique d'une part que la surface des deux échantillons a correctement été hydrogénée et que leur exposition à l'air ou à une solution de tampon phosphate à 0.2M et à pH 9.9 pendant 10 min ne suffit pas à les oxyder de manière significative. En revanche, l'échantillon HD+greffage, qui a été exposé à la même solution de tampon phosphate que l'échantillon HD+TP10min, mais cette fois en présence d'acide amino-caproïque ( $800 \mu\text{M}$ ) pendant la même durée, présente cette fois un cœur O1s significatif. D'après ce qui a été observé sur les spectres des surfaces HD et HD+TP10min, nous pouvons conclure que l'oxygène présent sur la surface de l'échantillon HD+greffage provient de l'oxygène des fonctions acide carboxylique de l'acide amino-caproïque et

que ce dernier est par conséquent bien immobilisé sur la surface de cet échantillon. Considérons maintenant le cœur O1s de l'échantillon HD+cycles\_pH. Cet échantillon, qui a subi trois cycles pH entre 3.5 et 12, présente une augmentation significative du pic O1s par rapport aux échantillons HD et HD+TP10min. Cela suggère qu'après plusieurs cycles pH, dans des solutions de tampon phosphate, une surface initialement hydrogénée tend à s'oxyder.

Nous avons donc mis en évidence, par différentes analyses XPS, que nous arrivions à fonctionnaliser la surface hydrogénée de nos poutres en diamant avec des fonctions acide carboxylique. Ces caractérisations permettent donc de confirmer que les réponses des poutres observées au cours de leur exposition à des solutions de greffage étaient bien liées à l'immobilisation des molécules d'acide amino-caproïque sur leur surface. D'autre part, ces analyses nous ont permis de voir que le tampon de greffage sans acide amino-caproïque, ne modifiait pas significativement la surface du diamant hydrogénée. Par contre, en effectuant des cycles pH successifs, ces analyses ont montré que la surface du diamant s'oxydait de manière significative.

#### 4.3.e Analyse des réponses fréquentielles des poutres

Dans cette partie, nous comparons les réponses à des cycles pH de poutres en diamant hydrogénée non fonctionnalisées avec celles de poutres fonctionnalisées par l'acide amino-caproïque. La figure 4.17 présente l'évolution de la fréquence de résonance d'une poutre hydrogénée non fonctionnalisée au fur et à mesure des changements de pH. Quatre cycles pH ont été appliqués. Le sens de variation du pH à chaque cycle est indiqué par une flèche sur la figure 4.12.

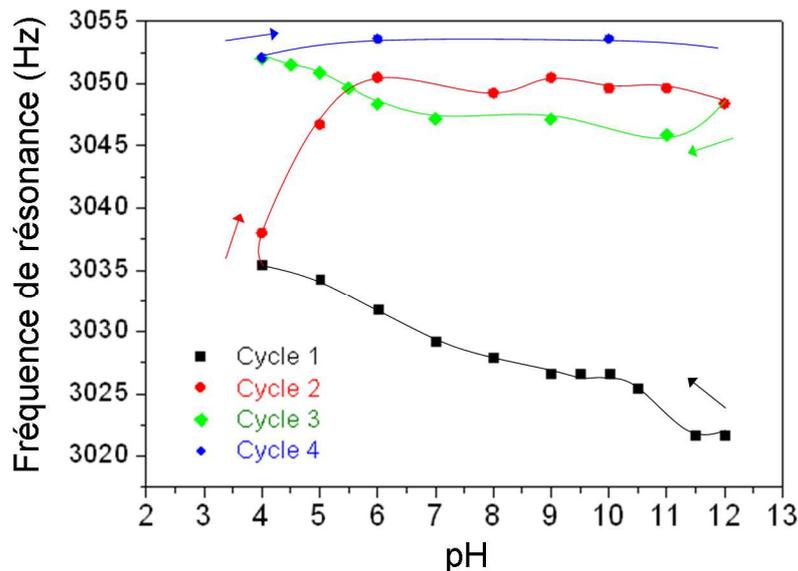


Figure 4.17: Réponse d'une poutre en diamant initialement hydrogénée à quatre cycles pH successifs

Nous pouvons voir que la fréquence de résonance augmente de manière significative, au cours du premier cycle, en diminuant le pH, puis tend à se stabiliser au cours du deuxième cycle en ré-augmentant la valeur du pH. A partir de pH 6, nous observons une stabilisation de la fréquence de

résonance pour des valeurs de pH supérieures. Sur les deux derniers cycles pH effectués, aucune variation importante de fréquence de résonance n'a été observée, ce qui suggère une stabilisation de la surface de la poutre. Ces observations semblent se corrélérer avec l'analyse XPS de l'échantillon HD+cycles\_pH qui a montré une oxydation de la surface de cet échantillon après trois cycles de pH. La forte variation de fréquence de résonance observée au cours des deux premiers cycles de pH et surtout au niveau des pH acides semble liée à l'oxydation de la surface du diamant. Après deux premiers cycles pH, il semblerait que l'état de surface des poutres se stabilise puisqu'aucune évolution significative de la réponse des poutres n'a été observée entre le cycle 3 et le cycle 4.

Nous en concluons donc ici, qu'un simple changement d'état d'oxydation de la surface de poutres en diamant semble suffire à faire varier leur fréquence de résonance. Cela semble donc suggérer une sensibilité significative des poutres à un changement d'hydrophobicité de leur surface. Voyons maintenant ce qu'il en est si la surface des poutres est fonctionnalisée de manière contrôlée par des terminaisons acides carboxyliques.

La figure 4.18a présente la réponse fréquentielle d'une poutre en diamant fonctionnalisée par une solution d'acide amino-caproïque de concentration  $800\mu\text{M}$  pendant une durée de 1min. Deux cycles pH ont été appliqués ici. La figure 4.13b présente la réponse de trois poutres différentes ayant subi la même étape de fonctionnalisation que la poutre de la figure 4.13a. Par ailleurs, si nous considérons sur la figure 4.10b, la variation de fréquence correspondant à une concentration d'acide amino-caproïque de  $800\mu\text{M}$ , nous pouvons voir qu'à 1min, le greffage est arrêté sur la phase montante de la fréquence de résonance avant d'atteindre le plateau.

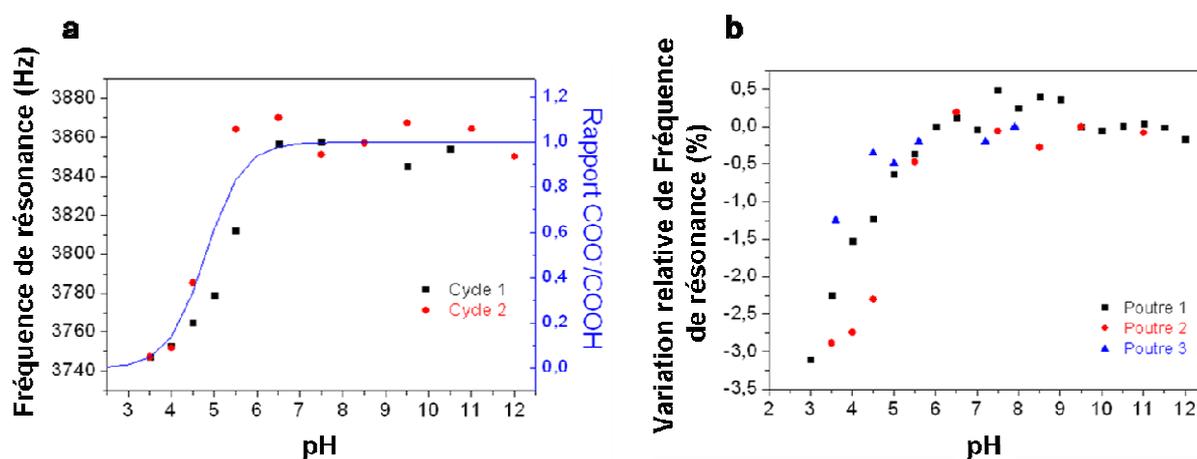


Figure 4.18: Réponse en fonction du pH de deux poutres fonctionnalisées par l'immobilisation de l'acide amino-caproïque à  $800\mu\text{M}$ : a) application de deux cycles de pH sur une poutre fonctionnalisée et b) réponse de trois poutres fonctionnalisées de la même manière à des cycles pH

Sur la figure 4.18a, nous pouvons voir que la réponse de la poutre d'un cycle pH à l'autre est stable. D'autre part, il semble clair que la variation de fréquence de résonance en fonction du pH peut être corrélée au rapport théorique de la quantité de terminaisons  $-\text{COO}^-$  par rapport à la quantité de terminaisons  $-\text{COOH}$  à la surface de la poutre. Ce rapport a été calculé pour un  $\text{pK}_a$  de 4.8

[Davis1966]. Cela montre donc que la poutre est sensible aux interactions intermoléculaires. Ces interactions font intervenir les molécules immobilisées, mais aussi les ions en solution. Dans notre cas, pour des valeurs supérieures au pKa des fonctions acide carboxylique, les terminaisons sont majoritairement déprotonées et de ce fait présentent des charges négatives qui ont tendance à se repousser entre elles et à attirer les ions positifs en solution et à repousser les ions négatifs. Inversement, pour des valeurs de pH inférieures au pKa de l'acide carboxylique, les terminaisons sont majoritairement protonées et dans ce cas, ne présentent pas de charges. Dans ce cas, il n'y a donc plus de forces électrostatiques s'exerçant entre les molécules chargées. Les migrations ioniques induites par la présence ou l'absence de répulsions électrostatiques en fonction de la valeur du pH du tampon phosphate peuvent engendrer des variations de masse volumique au voisinage des poutres puisque les anions sont généralement plus lourds que les cations. Nous avons vu précédemment, que de telles poutres avaient une sensibilité de l'ordre de  $-3 \text{ Hz.kg}^{-1}.\text{m}^3$ . Il en découle qu'une variation locale de masse volumique de quelques  $\text{kg.m}^{-3}$  gouvernée par forces électrostatiques à la surface des poutres sont susceptibles d'engendrer une variation significative de leur fréquence de résonance. La figure 4.18b montre que les réponses à un cycle pH de trois poutres fonctionnalisées dans les mêmes conditions suivent toutes une tendance similaire à celle présentée sur la figure 4.18a. Dans ces conditions de fonctionnalisation, nous obtenons donc une réponse reproductible d'une poutre à une autre, pouvant être corrélée à la protonation ou à la déprotonation des fonctions acide carboxylique greffées sur leur surface.

La figure 4.19 présente la réponse d'une poutre fonctionnalisée par la même solution d'acide amino-caproïque de concentration  $800\mu\text{M}$  mais cette fois, pendant une durée beaucoup plus longue (30min). Par rapport à une durée de greffage de 1min, à 30 min, la courbe de greffage à  $800\mu\text{M}$  présentée sur la figure 4.10b montre que le plateau a été atteint longtemps avant l'arrêt de l'exposition de la poutre à l'acide amino-caproïque. L'arrêt du greffage sur cette figure est indiqué par le marqueur « 2 » sur la figure 4.15b.

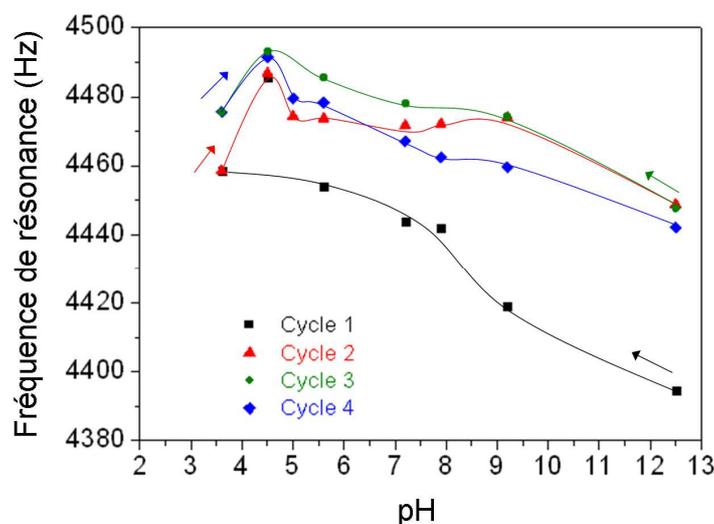


Figure 4.19 : Réponse d'une poutre fonctionnalisée par une solution d'acide amino-caproïque à  $800\mu\text{M}$  pendant une durée de 30min

Sur la figure 4.19, la poutre fonctionnalisée pendant une durée de 30min présente une réponse différente et beaucoup moins stable que celles des poutres présentées sur les figures 4.18a et b. Sur tous les cycles effectués, la fréquence de résonance augmente de manière quasi-linéaire en diminuant le pH jusqu'à 4,5. Ensuite la fréquence décroît jusqu'à pH 3,5. Nous pouvons observer, cependant, qu'après le premier cycle, la réponse de la poutre entre pH 5 et pH 12,5 semble évoluer dans la mesure où la fréquence de résonance augmente à pH identique, d'un cycle à un autre. L'analyse XPS de l'échantillon HD+greffage avait révélé la présence d'azote en faible quantité à la surface de cet échantillon après greffage. En supposant que l'azote de l'acide amino-caproïque participe à la liaison de ce dernier sur la surface du diamant, nous aurions dû obtenir, dans les proportions stœchiométriques, un atome d'azote pour deux atomes d'oxygène. Or, dans notre cas, nous avons détecté dix fois moins d'azote que d'oxygène. L'azote détecté sur l'échantillon HD+greffage semble donc provenir de molécules d'acide amino-caproïque non spécifiquement adsorbé à la surface des poutres ou directement sur des molécules déjà immobilisées.

L'hypothèse que nous pouvons émettre est qu'au cours du greffage, les terminaisons amines des molécules d'acide amino-caproïque en solution se lient électrostatiquement aux terminaisons acide carboxylique des molécules d'acide caproïque immobilisées. En effet, à pH 9,9, les terminaisons amine sont majoritairement protonées tandis que les terminaisons acide carboxylique sont déprotonées, comme le montre la figure 4.20.

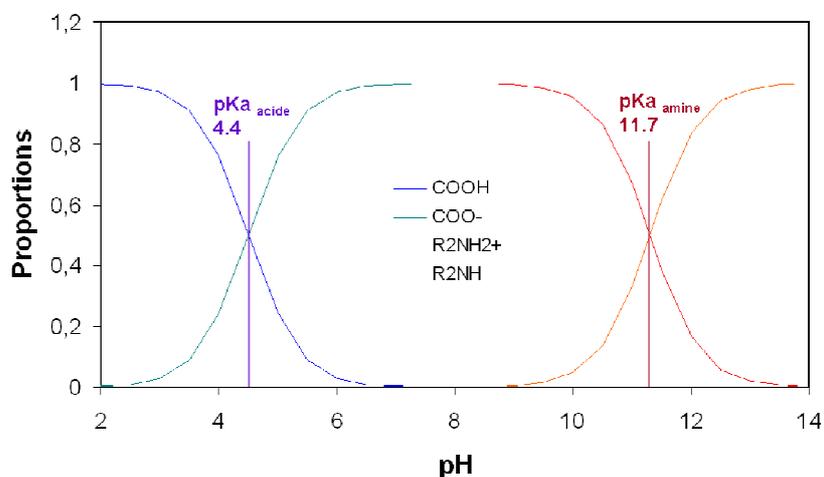


Figure 4.20 : Evolution de la proportions des terminaisons, -COOH, COO<sup>-</sup>, NH<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub><sup>+</sup> en fonction du pH

Il en découle que la majorité des terminaisons amines présentent des charges positives (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) alors que les fonctions acide carboxylique sont chargées négativement (-COO<sup>-</sup>), ce qui rend l'hypothèse plausible. D'après ces considérations, il semble donc possible que des multi-couches se forment et que leur nombre augmente avec la durée du greffage. En fonctionnalisant une poutre sur une durée de 3h avec une solution de greffage de 800μM d'acide amino-caproïque, nous observons une tendance similaire (figure 4.21) à celle observée sur la figure 4.20. Un empilement de multi-

couches semble donc faire intervenir dans ce cas différents régimes d'interactions qui induisent des réponses de poutres à des cycles pH beaucoup plus complexes à interpréter que dans le cas d'une mono-couche ou d'une quasi-mono-couche obtenue pour de faibles durées de greffage.

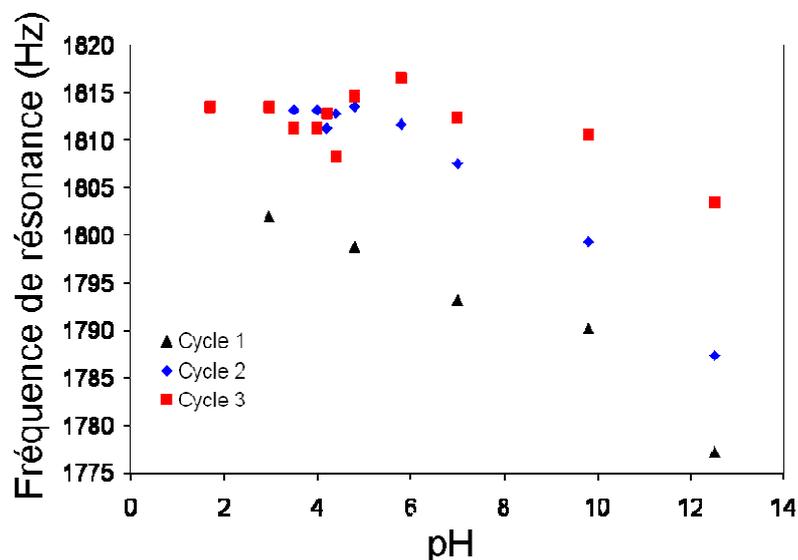


Figure 4.21 : Réponse d'une poutre fonctionnalisée par une solution d'acide amino-caproïque à 800 $\mu$ M pendant une durée de 3h

La figure 4.22 présente la réponse d'une poutre fonctionnalisée par une solution d'acide amino-caproïque de 10 $\mu$ M pendant 30min.

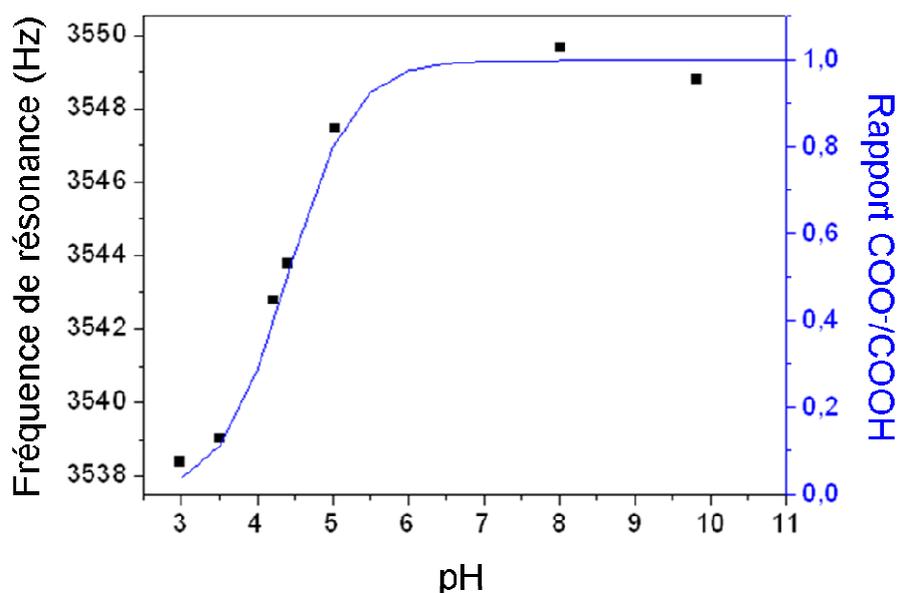


Figure 4.22 : Réponse d'une poutre fonctionnalisée par une solution d'acide amino-caproïque à 10  $\mu$ M pendant une durée de 30 min

Contrairement à ce qu'il a été observé sur la figure 4.19 pour une poutre fonctionnalisée pendant 10min par une solution d'acide amino-caproïque concentrée à 800  $\mu\text{M}$ , c'est-à-dire 80 fois plus, la poutre présente ici une réponse similaire à celle des poutres greffées 1min par une solution d'acide amino-caproïque à 800  $\mu\text{M}$ . La réponse de cette poutre peut en effet être corrélée à la proportion théorique des terminaisons  $-\text{COO}^-$  par rapport aux terminaisons  $-\text{COOH}$ . Cela confirme donc que le couple durée de greffage-concentration d'acide amino-caproïque est critique en ce qui concerne la réponse des poutres.

#### 4.2.f Conclusion

Nous avons mis en évidence, au travers de cette étude, que les poutres en diamant étaient très sensibles aux interactions intermoléculaires et à des variations d'hydrophobicité de surface. Nous avons en effet observé, dans un premier temps, que le changement d'état d'une surface initialement hydrogénée, donc très hydrophobe, à une surface oxydée et très hydrophile, engendrait une variation significative de fréquence de résonance (augmentation dans ce cas). Ensuite, nous avons corrélié l'évolution de la fréquence de résonance de poutres en diamant fonctionnalisées par de terminaisons acide caproïque avec la protonation ou la déprotonation de ces terminaisons. Dans la littérature, une étude similaire a été menée sur des poutres en silicium passivées sur une de leurs faces par une couche de nitrure de silicium en régime statique [Watari2007]. L'étude de la déflexion de ces poutres, induite par des terminaisons acides carboxyliques immobilisées à leur surface, en fonction du pH a permis de révéler à partir de la formule de Stoney, des variations de contraintes surfaciques de l'ordre de 20  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Dans notre cas, nous avons observé des variations significatives de fréquence de résonance de plusieurs dizaines de Hertz. Ces variations ne peuvent pas être induites par des variations de masse à la surface des poutres d'une part parce que nous avons évalué précédemment que la sensibilité gravimétrique de ces poutres en milieu aqueux était insignifiante et d'autre part, parce que la protonation et la déprotonation font intervenir des échanges de protons qui n'induisent pas de variations de masse significatives. Les poutres en diamant caractérisées sont donc sensibles à des changements d'état de surface et plus particulièrement, comme nous l'avons montré ici, à l'immobilisation de molécules chargées. Ces dernières interagissent entre elles et avec les ions en solution de manière électrostatique.

#### 4.4 Comparaison des méthodes d'actionnement des poutres

Jusqu'à présent, nous avons actionné nos structures en diamant et détecté leurs oscillations par des dispositifs externes. Leur actionnement était effectué par l'intermédiaire d'une cellule piézo-électrique externe sur laquelle les poutres étaient fixées tandis que leur fréquence de résonance était mesurée par vibrométrie laser à effet Doppler. Cependant, la réalisation de capteurs transportables suppose que les poutres disposent de dispositifs d'actionnement et de lecture intégrés qui leur permettraient d'être interfacées à un système de traitement électronique. Dans la littérature, différentes méthodes d'actionnements intégrées sont décrites, y compris pour des structures en diamant. En résumé, les poutres peuvent être actionnées de manière intégrée par méthode électrostatique

[Vidic2003, Then2006], par contraintes induites par une couche piézoélectrique [Basso2008, Mortet2009, Mahmoodi2009, Maraldo2008], thermiquement [Othman1987, Lammerink1990] ou par force induite par un champ magnétique [Jin2006, Vancura2008, Liu2007, Vidic2003, Tamayo2001].

L'actionnement électrostatique consiste à appliquer un champ électrique entre la structure mobile, conductrice et une contre électrode fixe située en vis-à-vis à quelques micromètres de la structure. Dans le vide ou dans l'air cette méthode est efficace et utilisée pour beaucoup d'applications [Uranga2007, Tilmans1994, Ahn2001, Then2006]. Cependant, cette méthode présente de nombreux inconvénients en milieu liquide. En particulier, l'actionnement efficace des structures nécessite d'appliquer des différences de potentiel de quelques volts à plusieurs dizaines de volts entre l'électrode fixe et l'électrode mobile. Ces gammes de potentiel engendreraient une décomposition de l'électrolyte qui par conséquent perturberait le fonctionnement du MEMS. D'autre part, les solutions à grande force ionique contribuent à dégrader l'efficacité de l'actionnement car une composante résistive se superpose à la capacité d'actionnement. Enfin, la grande proximité de l'électrode mobile avec la contre-électrode qui n'est distante que de quelques micromètres peut engendrer le collage des structures lorsque les dispositifs sont retirés du milieu aqueux et séchés. Cette méthode d'actionnement ne nous paraît donc pas adaptée pour des applications de transduction en milieu aqueux.

Un actionnement utilisant une couche piézoélectrique déposée sur la structure est adapté pour des applications en milieu liquide. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir être facilement interfacée avec un système de contre-réaction positive électronique permettant l'auto-actionnement de la structure [Simmers2004]. Par ailleurs, de nombreuses études portent sur l'utilisation de poutres actionnées suivant ce principe et utilisée en tant que transducteurs bio-chimiques [Campbell2007, Kwon2008, Gfeller2005]. Cependant, ce schéma d'actionnement nécessite de déposer un empilement de trois couches : électrode-piézoélectrique-électrode sur la structure. De manière générale, un actionnement efficace nécessite que la structure soit la plus mince possible. Par conséquent, l'épaisseur de l'empilement électrode-piézoélectrique-électrode n'est pas négligeable par rapport à l'épaisseur totale de la structure et influence donc de manière importante ses propriétés mécaniques. Cela est particulièrement vrai pour des structures en diamant qui nécessitent des forces d'actionnement 8 fois supérieures à celles qui actionneraient des structures en silicium identiques. De ce fait, avec l'utilisation d'une telle méthode d'actionnement, les structures ne bénéficieraient plus pleinement des avantages qu'offre le diamant concernant ses propriétés mécaniques et sa très grande inertie chimique. Par exemple, les poutres seraient rendues inutilisables en milieu très acide ou très basique dans le cas où des couches d'AlN seraient utilisées. D'autre part, nous ne possédons pas de moyens pour déposer de manière reproductible des couches piézoélectriques telle que de l'AlN. Nous avons donc écarté ce schéma d'actionnement.

Un actionnement par effet bilame peut être réalisé en exploitant une différence de dilatation thermique entre deux couches de matériaux. Une poutre bi-couches, constituée de deux matériaux ayant des coefficients de dilatation thermique très différents, est susceptible de subir un moment de

flexion induit par une contrainte mécanique. L'échauffement de la structure peut être effectué par dissipation d'une puissance électrique par effet Joule [Othman1987, Lammerink1990]. Cependant, cette méthode qui est limitée par le temps de réponse de la structure à la sollicitation thermique, n'est adaptée que pour des applications basses fréquences. D'autre part, dans le cas de transduction biochimique, un échauffement trop élevé des structures est susceptible de dénaturer les espèces biologiques immobilisées à leur surface. Pour ces raisons, nous n'avons pas considéré cette possibilité d'actionnement.

Un actionnement induit par champ magnétique peut être réalisé suivant deux configurations : (1) En déposant un matériau ferromagnétique (fer, cobalt ou nickel) à l'extrémité des poutres et en appliquant un champ magnétique oscillant par l'intermédiaire d'une boucle de courant alternatif, placée à proximité de la poutre. (2) Inversement, en injectant un courant alternatif dans une piste parcourant le contour des poutres et en appliquant un champ magnétique constant orienté orthogonalement au sens du parcours du courant et dans le plan de la poutre. Ces deux configurations sont adaptées aussi bien pour des applications dans l'air qu'en milieu liquide car la force induite est indépendante des propriétés du milieu contrairement à une force électrostatique, par exemple. L'application de ces deux moyens d'actionnement sur des poutres a été décrite dans plusieurs études portant sur l'utilisation de poutres en tant que transducteur [Jin2006, Vancura2008, Liu2007, Vidic2003, Tamayo2001]. Ce schéma d'actionnement nous semble donc adapté pour notre application. Par la suite, nous n'étudierons que la deuxième approche, bien qu'elle présente un risque d'échauffement des structures par dissipation de chaleur par effet Joule, car nous ne disposons pas de moyens dédiés de dépôt et de microstructuration de matériaux ferromagnétiques sur des substrats 4 pouces.

Dans le chapitre 2, nous avons décrit la fabrication de poutres dites de première génération. Ces dernières ont été conçues pour la caractérisation des dispositifs d'actionnement et de détection des oscillations. Ces poutres disposent d'une piste métallique déposée le long de leurs bordures. Elles permettent ainsi de tester une méthode d'actionnement par force de Laplace en injectant un courant alternatif dans leur piste.

Dans cette partie, nous étudierons aussi une méthode d'actionnement par cellule piézoélectrique externe. Cette approche n'est pas une méthode intégrée mais reste toutefois une solution acceptable car les dimensions des cellules piézo-électriques sont généralement inférieures à 3 cm. D'autre part, cette méthode d'actionnement évite d'avoir à déposer de multiples couches de nature différente à la surface des poutres comme cela est le cas dans un schéma d'actionnement par force de Laplace ou par couche piezoélectrique. Cela simplifie le procédé de fabrication des micro-poutres en diamant puisque le nombre d'étapes de photolithographie s'en trouve, de ce fait, réduit. D'autre part, l'actionnement en parallèle de plusieurs poutres collées sur la cellule piezoélectrique peut être envisageable. C'est pourquoi, cette technique d'actionnement sera aussi caractérisée. Dans cette partie, les fréquences de résonance des poutres caractérisées ont toutes été mesurées par vibrométrie laser à effet Doppler. La

figure 4.23 présente la photographie d'un substrat contenant des poutres en diamant sous le banc de caractérisation décrit dans le chapitre 3.



Figure 4.23 : photographie d'un substrat contenant des poutres en diamant sous le banc de caractérisation

Intéressons nous tout d'abord à l'étude de l'actionnement des poutres par force de Laplace.

#### 4.4.a Actionnement par force de Laplace

Dans notre configuration, l'actionnement des poutres par force de Laplace est réalisé en injectant un courant alternatif dans une piste métallique déposée le long de la périphérie de la poutre. En appliquant un champ magnétique constant orienté suivant l'axe de la longueur de la poutre, une force de Laplace alternative orthogonale au plan de la poutre est générée. Cette force s'applique sur tout le long de la portion de piste orthogonale au champ magnétique. Dans notre cas, le champ magnétique peut être fourni par un petit aimant permanent cylindrique ou par un solénoïde encapsulant la poutre. Ce schéma d'actionnement est résumé par la figure 4.24.

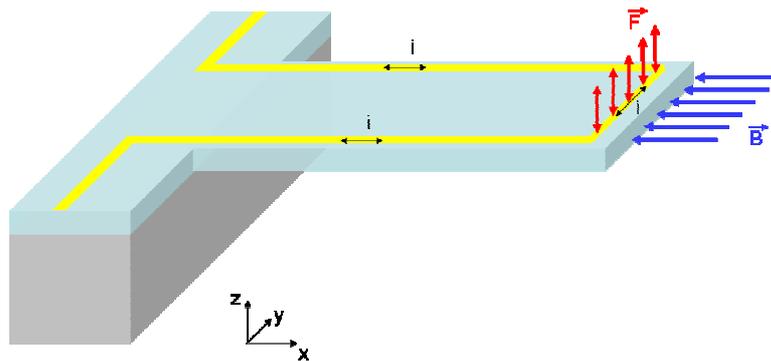


Figure 4.24 : Illustration de l'actionnement d'une poutre par force de Laplace

Dans notre configuration, la force d'actionnement est décrite par l'équation (), où  $F_{Laplace}$  est la force de Laplace actionnant la poutre,  $B_x$  est la composante du champ magnétique orienté suivant l'axe de la longueur de la poutre,  $L_{piste}$  est la longueur de la portion de piste située le long de l'extrémité libre de la poutre,  $I_o$  est l'amplitude du courant alternatif parcourant la piste,  $f$  est la fréquence du courant et  $t$  est le temps.

$$F_{Laplace} = B_x L_{piste} I_o \cos(2\pi f t) \quad (4.12)$$

A titre d'exemple, un champ magnétique de 1mT, un courant d'amplitude de 10 mA, et une longueur de piste de 160µm permettent la génération d'une force de Laplace d'amplitude égale à 1,6 nN. Considérons le cas réaliste d'une poutre de constante de raideur 2 N.m<sup>-1</sup> et de facteur de qualité de 200. Avec une force d'actionnement d'amplitude de 1,6 nN, nous pouvons espérer faire osciller l'extrémité de la poutre à une amplitude de 160 nm à son premier mode de résonance. Cette amplitude d'oscillations est détectable, sans aucune difficulté, par le système de mesure par vibrométrie laser à effet Doppler puisque la limite de détection se situe autour du picomètre.

D'autre part, comme la Terre peut s'apparenter à un aimant permanent, nous devons prendre en considération la valeur du champ magnétique qu'elle induit. Au niveau de la France, le champ magnétique terrestre total est égal à 47 µT. Ses composantes horizontale et verticale sont égales à 20,6 µT et 42 µT, respectivement. En suivant les mêmes considérations que dans le paragraphe précédent, la composante horizontale du champ magnétique terrestre devrait induire des oscillations de l'ordre du nanomètre au premier mode de résonance de la poutre. Cet ordre de grandeur est par conséquent détectable par notre équipement.

Nous proposons donc dans un premier temps, de vérifier le comportement des poutres lorsque ces dernières sont sollicitées par l'application d'un courant alternatif parcourant leur piste, en l'absence d'aimant à proximité. Cela permettra, d'une part, de vérifier l'influence du champ magnétique terrestre, et d'autre part, de mettre en avant des effets thermiques dus à l'échauffement des poutres par dissipation de la puissance électrique par effet Joule. Dans un second temps, nous caractériserons l'actionnement de nos poutres en présence d'un champ magnétique externe appliqué.

#### 4.4.a.i Actionnement sans aimant

La figure 4.25 présente l'évolution de l'amplitude d'oscillation de deux poutres en diamant de longueur 250µm et 700µm, respectivement, à leur premier mode de résonance, en fonction de l'amplitude du courant circulant dans leur piste d'actionnement. Dans cette série de mesures, l'axe de la longueur des poutres (ox) était orienté parallèlement à l'axe sud-nord.

Sur les deux structures, une augmentation nette de l'amplitude des oscillations en fonction de l'amplitude du courant a été obtenue. Cette augmentation semble suivre une tendance linéaire et renforce ainsi l'hypothèse d'une influence mesurable du champ magnétique terrestre sur l'actionnement des poutres. En effet, suivant l'équation (4.12), l'amplitude de la force d'actionnement varie linéairement avec l'amplitude du courant. D'autre part, la gamme des amplitudes d'oscillations des deux poutres est cohérente avec les valeurs attendues.

Cependant, nous pouvons constater que l'actionnement des poutres est peu efficace puisque l'amplitude n'est que de quelques nanomètres dans le cas de la poutre de 700  $\mu\text{m}$  de longueur et inférieure au nanomètre dans le cas de la poutre de longueur 250  $\mu\text{m}$ .

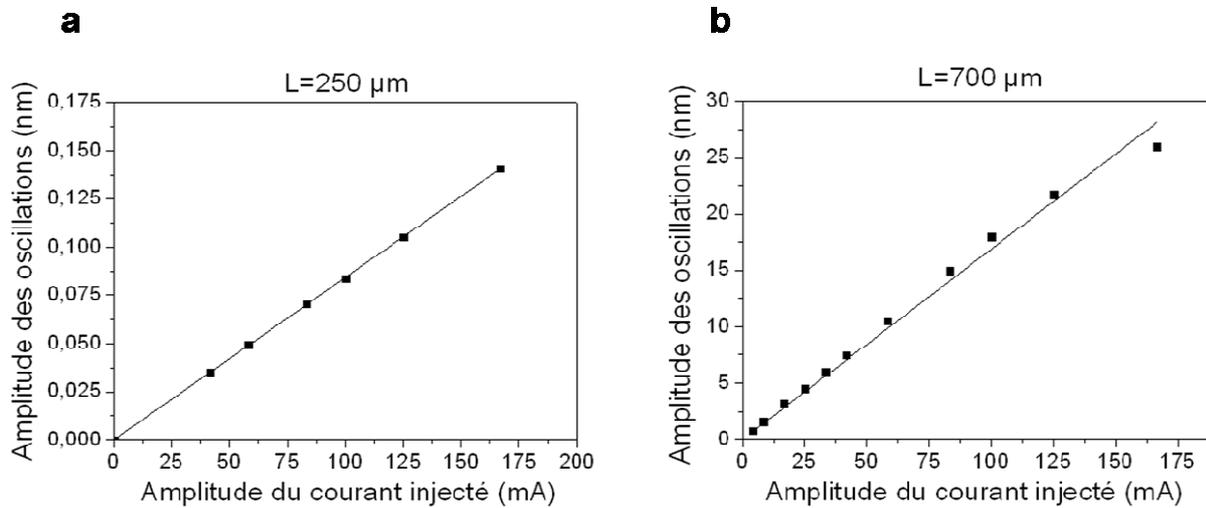


Figure 4.25 : Evolution de l'amplitude des oscillations de poutres de longueur a) 250  $\mu\text{m}$  et b) 700  $\mu\text{m}$

Par ailleurs, nous avons comparé l'amplitude des oscillations de la poutre de longueur 250  $\mu\text{m}$  en fonction de l'orientation de l'axe de sa longueur (ox) suivant l'axe nord-sud. Le tableau 4.7 présente les valeurs d'amplitudes des oscillations de cette poutre suivant une orientation sud-nord et une orientation est-ouest de l'axe de sa longueur (ox) pour un courant d'amplitude 120mA injecté dans la piste d'actionnement.

Tableau 4.7 : Influence de l'orientation de l'axe de la longueur d'une poutre de 250  $\mu\text{m}$  de longueur en fonction de l'axe des pôles terrestres

$\Delta z$ (pm) avec orientation sud-nord	$\Delta z$ (pm) avec orientation est-ouest
105	75

Ce tableau montre que l'amplitude des oscillations est plus élevée lorsque la poutre est orientée suivant l'axe sud-nord, c'est-à-dire parallèlement à la composante horizontale du champ magnétique terrestre. Suivant l'axe ouest-est, la composante horizontale du champ magnétique terrestre est nulle. Pourtant, nous mesurons une amplitude d'oscillations non nulle et significative lorsque la poutre est orientée suivant cet axe. L'actionnement de la poutre observée dans cette orientation pourrait être lié à la composante verticale du champ magnétique terrestre qui induit des forces de Laplace contenues dans le plan de la poutre. Si cette dernière est fléchie par des prés-contraintes ou des contraintes par effet bilame, par exemple, alors cette composante de Laplace peut engendrer des mouvements de flexion de la poutre et par conséquent exciter le premier mode de flexion, comme représenté sur la figure 4.26a. Par ailleurs, suivant cette orientation de la poutre, la composante horizontale du champ magnétique terrestre induit des forces de torsion sur la poutre qui s'exercent le long des portions de

pistes parallèles à l'axe (ox), comme illustré sur la figure 4.26b. Cette composante de la force de Laplace ne devrait donc pas exciter le premier mode de flexion de la poutre.

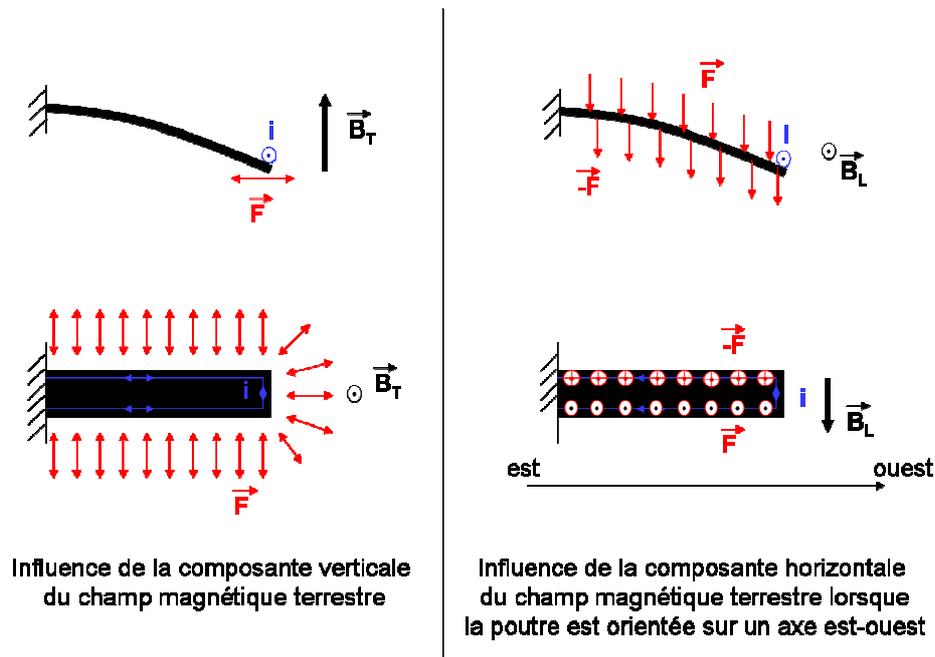


Figure 4.26 : Illustrations de l'influence des composantes transversale et longitudinale du champ magnétique sur l'actionnement des poutres

Par ailleurs, nous pouvons voir sur les deux courbes de la figure 4.25, que l'amplitude des courants injectés dans les pistes est relativement élevée. En terme de dissipation de chaleur par effet Joule, cela correspond à des gammes de valeurs de puissance efficace comprises entre 0 et 160 mW qui peuvent potentiellement engendrer un échauffement de la structure. D'ailleurs, en observant l'évolution de la fréquence de résonance de la poutre de 700 $\mu$ m en fonction de la puissance électrique fournie, présentée sur la figure 4.27, nous pouvons constater que cette dernière suit une tendance quasi-linéaire. De plus la variation observée ici n'est pas négligeable puisque la pente extraite en approchant cette courbe par une régression linéaire, est de 0,6 Hz.mW<sup>-1</sup>. Cette dépendance linéaire de la fréquence de résonance de la poutre en fonction de la puissance électrique fournie semble suggérer que la poutre subit bien un échauffement par dissipation de chaleur par effet Joule. L'utilisation d'une caméra thermique permettrait de vérifier, de quantifier et de cartographier cet échauffement. Malheureusement, nous n'avons pas eu la possibilité de monter un tel banc de caractérisation. Par ailleurs, la mesure de la déflexion de la poutre en fonction de la puissance efficace permettrait d'obtenir des informations sur l'origine de la dépendance de la fréquence de résonance en fonction de la puissance électrique. En effet, l'augmentation de fréquence de résonance observée ici ne peut être corrélée à une variation du module d'Young du diamant puisque ce dernier a tendance à diminuer avec la température [Adiga2009]. Par contre, elle peut être induite par une augmentation de l'élasticité globale de la poutre induite par l'élongation des pistes métalliques. L'étude du comportement de la poutre en régime statique pourrait donc donner des éléments de réponse.

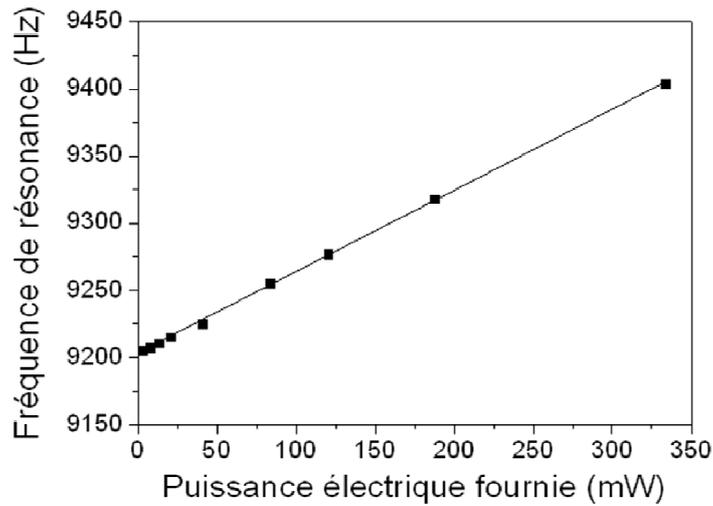


Figure 4.27 : Influence de la puissance électrique fournie dans la piste d'actionnement d'une poutre de longueur 700 µm sur sa fréquence de résonance

Un échauffement des poutres peut induire, par effet bilame, une flexion constante de la poutre. Cependant, nous pouvons exclure qu'il participe à l'actionnement dynamique des poutres. En effet, les pics de résonance sont visualisés sur un analyseur de spectre en effectuant un balayage de fréquence d'excitation autour de la fréquence de résonance, typiquement sur une fenêtre inférieure à 1 kHz. Or, dans le cas d'un actionnement par effet bilame, la fréquence d'excitation est deux fois inférieure à la fréquence d'oscillations de la poutre car la puissance dissipée par effet joule varie à une fréquence deux fois supérieure à celle du courant. En balayant la fréquence de résonance sur une fenêtre de 1 kHz autour de son premier mode fréquence de résonance, on ne peut donc pas exciter la poutre à son premier mode de résonance par effet bilame.

#### 4.4.a.ii Actionnement avec aimant

Nous appliquons maintenant un champ magnétique par l'intermédiaire d'un aimant cylindrique placé proche de l'extrémité de la poutre tel que représenté sur la figure 4.28a. La figure 4.28b représente la configuration des lignes de champ d'un aimant cylindrique du type de ceux qui sont utilisés ici.

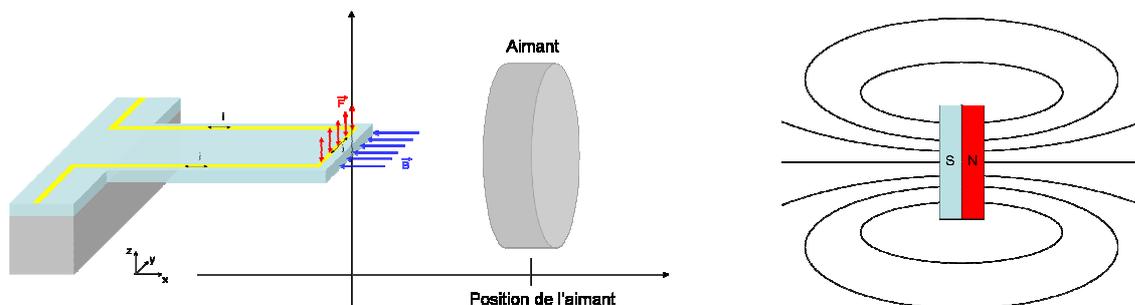


Figure 4.28 : a) illustration du principe d'actionnement par force de Laplace utilisé et b) illustration des lignes de champ d'un aimant cylindrique

La valeur du champ magnétique exercée par l'aimant à une distance  $D$  de l'extrémité de la poutre a été préalablement mesurée en utilisant un capteur de champ magnétique à effet Hall (SS400 Honeywell). Les valeurs de champ magnétique mesurées sont représentées sur la figure 4.29 en fonction de la distance  $D$  de l'aimant par rapport au capteur.

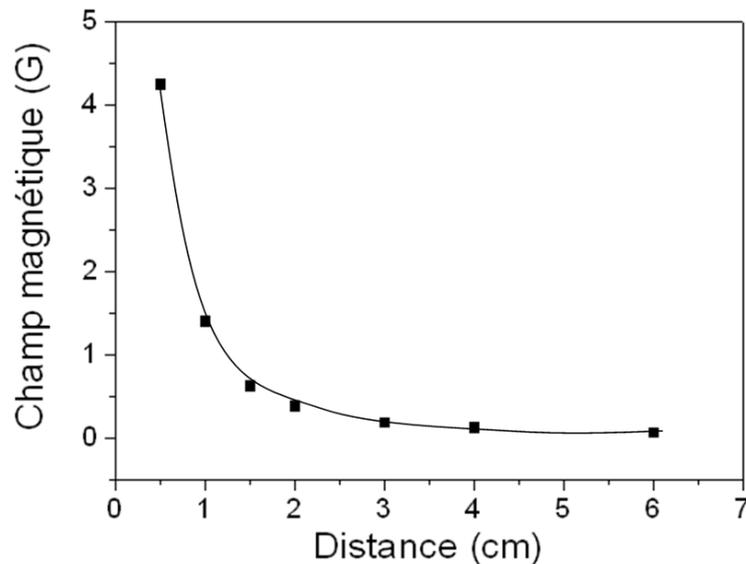


Figure 4.29 : Evolution du champ magnétique fourni par un aimant permanent cylindrique utilisé pour l'actionnement des poutres, en fonction de sa distance par rapport au point de mesure

Comme le montrent ces mesures, le champ magnétique de l'aimant est compris entre quelques centaines de mG et 4,5G sur la gamme de position de l'aimant considérée. En considérant une longueur de piste de  $160\mu\text{m}$  de long et un courant d'amplitude 10 mA, la force de Laplace résultante sera comprise entre quelques dizaines de pN et 720 pN. L'actionnement par force de Laplace a été étudié sur des poutres en diamant en faisant varier la position de l'aimant par rapport à l'extrémité de la poutre afin de modifier le champ magnétique, et en faisant varier l'amplitude du courant d'actionnement. Les figures 30a et b présentent l'évolution de l'amplitude des oscillations de deux poutres de longueur  $400\mu\text{m}$  et  $700\mu\text{m}$ , respectivement, en fonction de l'amplitude du courant sinusoïdal parcourant leur piste et pour différentes distances de l'aimant  $D$  par rapport à leurs extrémités. Sur ces figures, sont aussi présentées les mesures d'amplitudes de leurs oscillations effectuées en l'absence d'aimant.

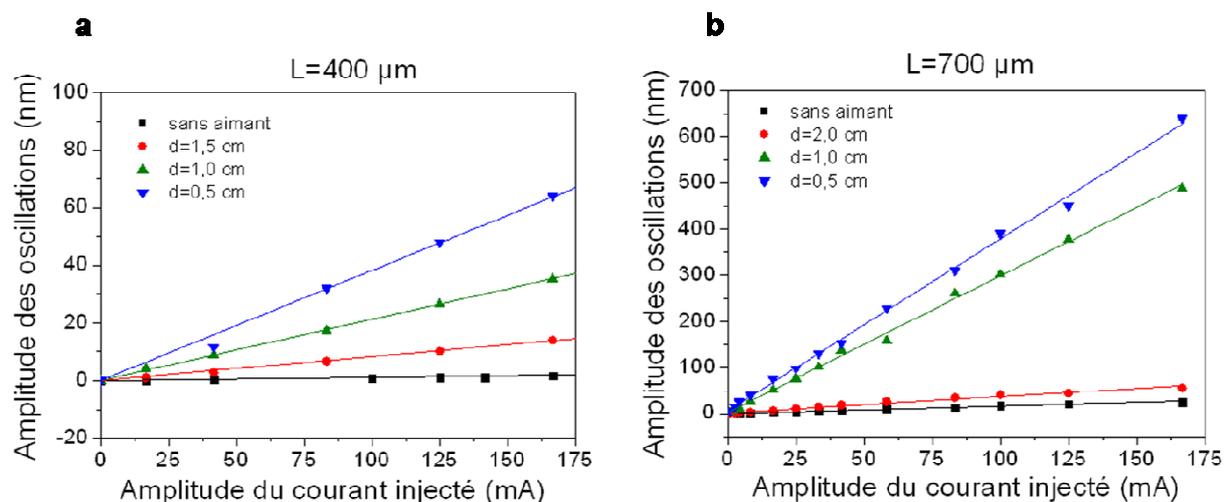


Figure 4.30 : Evolution de l'amplitude des oscillations de poutres de longueur 400 µm (a) et 700 µm (b), en fonction de l'amplitude du courant d'excitation et de la distance de l'aimant par rapport à l'extrémité des poutres

Nous pouvons voir que, comme dans le cas de l'étude effectuée sans aimant, l'amplitude des oscillations des deux poutres, varie linéairement avec le courant parcourant leur piste et augmente lorsque l'aimant est rapproché de l'extrémité des poutres. Ce comportement est donc cohérent avec un actionnement par force de Laplace puisque la force induite est proportionnelle à l'amplitude du courant.

Par ailleurs, nous pouvons observer que pour des distances entre l'aimant et l'extrémité des poutres inférieures au centimètre, l'actionnement des poutres caractérisées ici est efficace malgré la faible valeur du champ magnétique appliqué (1 à 4 Gauss). Dans le cas de la poutre de 700 µm de longueur et pour une position d'aimant de 0,5 cm, l'amplitude des oscillations est d'un ordre de grandeur supérieure à celle obtenue sans aimant et à courant identique. Cela est cohérent avec le fait que pour cette position d'aimant, le champ magnétique appliqué soit 10 à 20 fois plus grand que la composante longitudinale du champ magnétique terrestre.

En revanche, comme nous pouvons le voir sur la figure 4.31, les fréquences de résonance des poutres actionnées par cette méthode semblent visiblement dépendantes à la fois de la position de l'aimant par rapport à leur extrémité et à l'amplitude du courant.

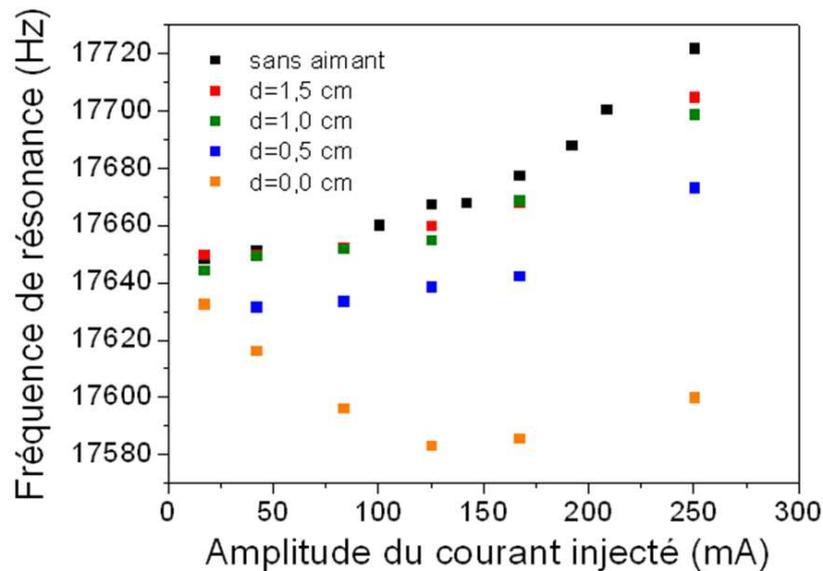


Figure 4.31 : Dépendance de la fréquence de résonance d'une poutre en fonction de l'amplitude du courant injecté dans sa piste et de la distance de l'aimant par rapport à son extrémité

En effet, nous pouvons constater que pour la position la plus éloignée de l'aimant, la fréquence de résonance suit une tendance très proche de celle obtenue sans aimant. La variation de fréquence de résonance observée pour cette position est donc vraisemblablement induite par l'échauffement de la structure par dissipation de chaleur par effet Joule. En rapprochant l'aimant de l'extrémité des poutres, une deuxième contribution semble intervenir et se superposer à la contribution de l'échauffement des poutres par effet Joule. L'influence de cette contribution s'accroît au fur et à mesure que l'aimant est rapproché de la poutre. Elle se traduit par une diminution de la fréquence de résonance des poutres jusqu'à une certaine valeur de l'amplitude du courant où la contribution par effet Joule semble devenir prédominante. Il semble donc clair, d'après ces observations, que le champ magnétique de l'aimant influe sur le premier mode de résonance des poutres. D'après la configuration des lignes de champ d'un aimant cylindrique (figure 28b) du type de ceux utilisés dans cette étude, des composantes orthogonales à l'axe de la longueur ( $ox$ ) des poutres peuvent s'appliquer en plus de la composante du champ magnétique parallèle à l'axe ( $ox$ ). Cette dernière composante est responsable de la force de Laplace souhaitée pour l'actionnement des structures car elle s'exerce sur la partie de la piste située à l'extrémité de la poutre. En revanche, les autres composantes peuvent exercer des « forces parasites » sur la poutre. La composante du champ magnétique orientée suivant l'axe  $y$  induit une force de Laplace qui s'exerce orthogonalement au plan de la poutre sur les deux portions de piste parallèles à l'axe  $x$ . Puisqu'un courant opposé parcourt ces deux portions, les forces induites par cette composante du champ tendent à faire vibrer la poutre en torsion. Enfin, la composante du champ magnétique orientée suivant l'axe  $z$ , induit une force orientée dans le plan de la poutre et qui s'exerce sur toute la longueur des pistes. Cette force sinusoïdale tend à induire, alternativement, des contraintes de tension et de compression dans la structure.

L'hypothèse envisagée ici est que les forces induites par les composantes y et z du champ magnétique contribuent à contraindre la poutre modifiant ainsi ses propriétés de résonance. En éloignant l'aimant suffisamment de la poutre, cet effet est atténué.

En résumé, nous avons vérifié que nos poutres pouvaient être actionnées par force de Laplace en exploitant le champ magnétique terrestre ou en utilisant un champ magnétique permanent externe. Cependant, du fait de la faible valeur du champ magnétique terrestre la deuxième approche est significativement plus efficace. Dans notre cas nous avons utilisé un petit aimant cylindrique permettant de générer un champ magnétique permanent de quelques Gauss. Nous avons ainsi pu vérifier que les poutres caractérisées étaient bien actionnées par un régime de forces de Laplace. Cependant, bien que l'actionnement des poutres par cette méthode soit efficace, il nécessite des courants d'amplitude de plusieurs dizaines de mA qui contribuent à échauffer les structures par dissipation de chaleur par effet Joule. Cet échauffement reste toutefois à être caractérisé. Il semblerait, par ailleurs, que la puissance électrique dissipée influe de manière linéaire sur la fréquence de résonance des poutres. Nous avons en effet mesuré une sensibilité de l'ordre de quelques  $\text{Hz.mW}^{-1}$ . Il paraît donc avantageux de limiter la puissance électrique injectée dans les pistes. Afin de la limiter, la solution consisterait simplement à utiliser des sources de champ magnétique plus intenses. En effet, l'application d'un champ magnétique dix fois plus important permettrait de diviser par dix l'amplitude du courant d'actionnement et par conséquent de diviser par 100 les pertes de puissance par effet Joule. La source de champ magnétique semble aussi induire des variations de fréquence de résonance. L'hypothèse qui nous paraît plausible fait intervenir des composantes « parasites » du champ magnétique qui induisent des forces de Laplace oscillantes. Ces dernières peuvent générer des champs de contraintes dans la poutre et ainsi modifier sa fréquence de résonance.

#### 4.4.b Actionnement par cellule piézo-électrique externe

##### *4.4.b.i Description de l'actionnement*

Dans cette sous partie, nous traitons de l'actionnement des poutres par cellule piézoélectrique externe. Il est réalisé, d'une part par la déformation de la céramique piézo-électrique lorsqu'une tension sinusoïdale est appliquée entre ses deux électrodes, et d'autre part par l'onde acoustique qui est induite par la déformation. Contrairement à un actionnement par force de Laplace, où la force s'exerce le long d'une ligne de courant, l'actionnement piézoélectrique génère une pression qui s'applique sur la surface de la poutre en vis-à-vis avec la pastille piézoélectrique.

##### *4.4.b.ii Mesures expérimentales*

La figure 4.32 présente les mesures d'amplitude des oscillations de poutres de 300 $\mu\text{m}$ , 500 $\mu\text{m}$  et 700 $\mu\text{m}$  de longueur en fonction de l'amplitude de la tension appliquée entre les électrodes de la cellule piézoélectrique.

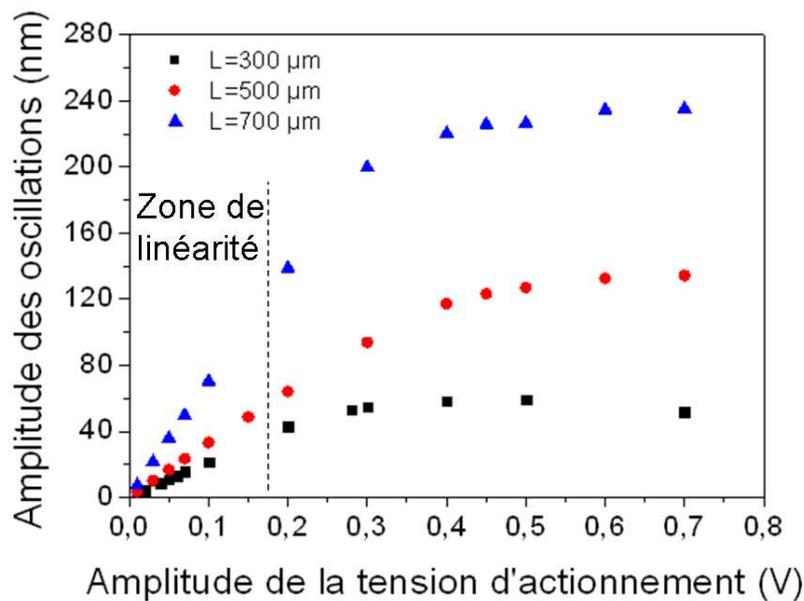


Figure 4.32 : Evolution de l'amplitude des oscillations d'une poutre en diamant à sa fréquence de résonance en fonction de l'amplitude de la tension appliquée aux bornes de la cellule piézoélectrique

Nous pouvons voir ici que l'amplitude des oscillations des trois poutres augmente quasi-linéairement jusqu'à une tension d'actionnement limite. Au-delà de cette limite, l'amplitude des oscillations varie moins significativement avec l'amplitude de la tension appliquée aux bornes de la cellule piezoélectrique. Il a été observé que la tension limite se situait autour de 200 mV pour l'ensemble des poutres caractérisées.

Ce comportement semble lié à des phénomènes de non-linéarité mécaniques qui interviennent lorsque la pression d'actionnement devient trop importante pour une poutre de constante de raideur donnée. Ils se traduisent par une distorsion du pic de résonance des poutres comme nous avons pu l'observer. En effet, la figure 4.33 présente, les mesures de la fréquence de résonance et du facteur de qualité d'une poutre de 700µm de longueur. Nous pouvons voir que les deux paramètres suivent la même tendance.

Sur cette figure, nous voyons apparaître un domaine de linéarité sur lequel la fréquence de résonance de la poutre et son facteur de qualité ne varient quasiment pas en fonction de l'amplitude de la tension appliquée. En revanche, au-delà nous observons une décroissance significative de ces deux grandeurs. Par ailleurs, le domaine de linéarité pouvant être défini sur cette figure semble bien coïncider avec celui définie sur la figure 4.32. La figure 4.34 présente les pics de résonance de cette poutre pour trois valeurs d'amplitude de tension : 70 mV, 400 mV et 600 mV.

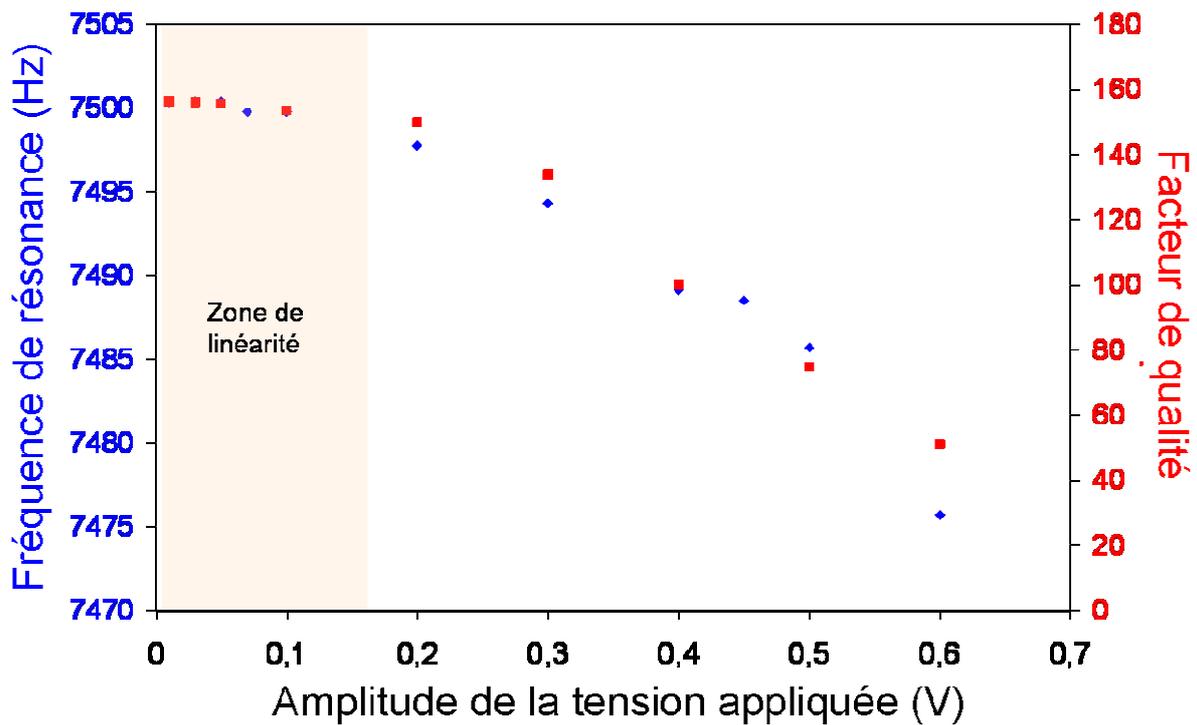


Figure 4.33 : Evolution de la fréquence de résonance d'une poutre en fonction de l'amplitude de la tension appliquée aux bornes de la cellule piézoélectrique

Les non linéarités se traduisent par une distorsion du pic de résonance. Ici, ce dernier se décale vers les basses fréquences tandis que la base du pic s'élargit comme le montre la figure 4.34.

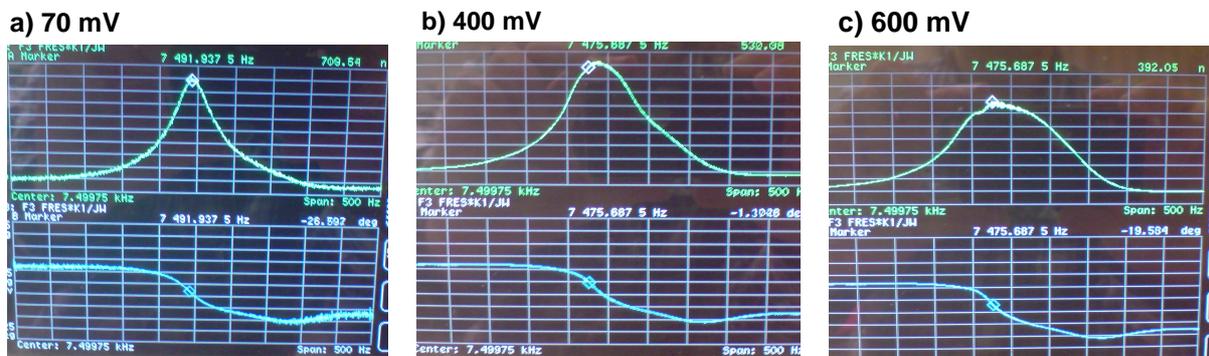


Figure 4.34 : Evolution de la forme du pic de résonance d'une poutre en fonction de l'amplitude de la tension appliquée aux bornes de la cellule piézoélectrique : a) 70 mV, b) 400 mV et c) 600 mV

Nous avons donc vu que l'utilisation d'une cellule piézoélectrique externe permettait d'actionner efficacement les micro-poutres en diamant caractérisées ici.

Pour éviter ces phénomènes de non linéarités mécaniques qui perturbent les propriétés de résonance des poutres, nous prendrons garde, par la suite, à ne pas appliquer de tension d'actionnement d'amplitude supérieure à 150 mV, lorsque nous actionnerons nos structures en utilisant une cellule piézoélectrique externe.

#### 4.3.c Conclusion sur les méthodes d'actionnement étudiées

Nous avons étudié dans cette partie deux méthodes d'actionnement des poutres compatibles avec leur utilisation en milieu liquide. Un actionnement par forces de Laplace et un actionnement utilisant une cellule piézoélectrique externe.

Nous avons montré que l'actionnement par force de Laplace, dans la configuration utilisée ici était relativement efficace puisque l'amplitude des poutres actionnées était comprise entre quelques nanomètres et quelques centaines de nanomètres en fonction de l'élasticité de la poutre et de l'amplitude de la force. Cependant, nous avons vu que cette méthode présentait un inconvénient majeur qui concerne l'échauffement des structures par dissipation de la puissance électrique par effet Joule dans les pistes qui peut engendrer des dérives des propriétés de résonance. Cela rend indispensable l'utilisation d'au moins deux poutres identiques afin de permettre d'effectuer des mesures différentielles pour s'affranchir de ces problèmes thermiques. Cet inconvénient peut être résolu en appliquant un champ magnétique plus intense qui permettrait de diminuer l'amplitude du courant d'actionnement ou en changeant la configuration de l'actionnement par force de Laplace en remplaçant les pistes d'actionnement par une fine épaisseur de fer ou de cobalt déposé à l'extrémité des poutres. L'actionnement des poutres peut alors être appliqué en générant un champ magnétique par l'intermédiaire d'un solénoïde parcouru par un courant alternatif et placé au voisinage de la structure. Ne disposant pas de moyens pour déposer de telles couches, cette solution n'a pas été explorée.

La deuxième méthode d'actionnement étudiée, par cellule piézoélectrique, n'est pas une méthode intégrée. Cependant nous avons vu qu'elle était efficace pour l'actionnement des structures et ne présente pas de risque d'échauffement des structures. Cela suggère donc une stabilité des modes de résonance plus grande. Par ailleurs, l'actionnement par cellule piézoélectrique présente une faible consommation électrique. L'inconvénient majeur observé avec ce type d'actionnement est que des phénomènes de non-linéarité mécaniques peuvent survenir pour des tensions d'actionnement d'amplitude supérieure à 200 mV.

Les deux méthodes présentent donc des inconvénients qui peuvent être résolus. Elles sont donc toutes les deux intéressantes pour l'actionnement des poutres. Pour l'actionnement de ces dernières en milieu liquide, nous avons cependant privilégié un actionnement par cellule piézoélectrique externe car elle était plus simple à mettre en œuvre.

Jusqu'à présent, les fréquences de résonance des poutres étaient mesurées par vibrométrie laser à effet Doppler. Or, pour de futures applications de détection bio-chimique, il serait avantageux de disposer d'un système portable permettant l'acquisition des fréquences de résonance des poutres afin de bénéficier pleinement des avantages qu'offrent de tels transducteurs du fait de leurs dimensions miniaturisées. Dans la prochaine partie, nous traiterons donc du développement d'un système électronique permettant la lecture des oscillations de poutres en diamant.

## 4.5 Développement de cartes électroniques pour le conditionnement des micro-poutres

### 4.5.a Motivations

Cette partie traite du développement d'une carte électronique dédiée à l'actionnement et la lecture des oscillations de nos micro-poutres en diamant. L'objectif immédiat est de rendre notre système transportable tout en gardant des performances proches de celles d'un système plus volumineux tel que le dispositif de vibrométrie laser à effet Doppler utilisé pour la détection des oscillations des poutres. L'objectif, à plus long terme, sera de pouvoir acquérir la réponse de plusieurs poutres, en parallèle. Ceci n'est pas possible avec le système de lecture des fréquences de résonance par vibrométrie laser à effet Doppler dont nous disposons.

Plusieurs stratégies peuvent être envisagées:

- La plus simple consiste à exciter les poutres en effectuant un balayage de fréquence autour de leur fréquence de résonance. Le rôle de l'électronique est alors de lire les oscillations des poutres et de détecter le maximum d'amplitude de leur enveloppe. La fréquence associée à ce maximum correspond à la fréquence de résonance de la poutre. Cette méthode nécessite une synchronisation parfaite entre le signal d'excitation et le signal issu de la poutre. Un compteur numérique piloté par un signal d'horloge de période très inférieure à la période du balayage en fréquence et réinitialisé à chaque cycle de balayage peut être utilisé pour détecter une variation de fréquence de résonance de la poutre. Ce schéma de détection est illustré par la figure 4.35

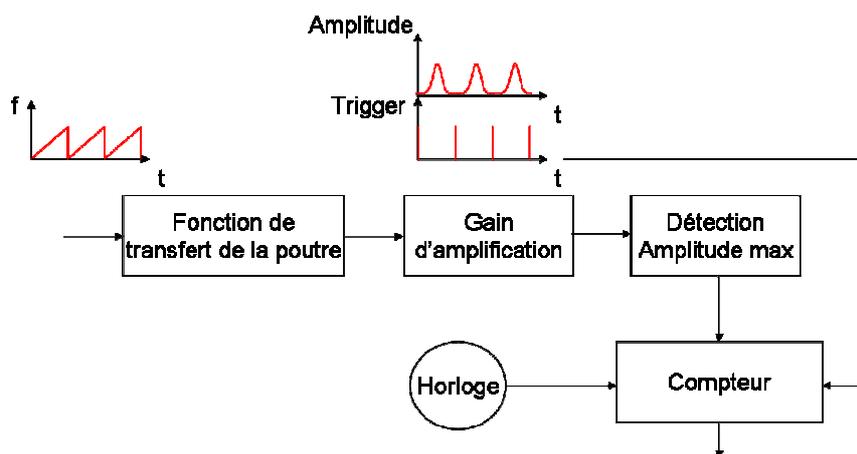


Figure 4.35: Schéma d'acquisition de fréquence de résonance 1 : détection du pic de résonance par balayages fréquentiels

- Une deuxième méthode, décrite par la figure 4.36 consiste à exciter la poutre par un train de pulses de manière à ce que la poutre vibre en oscillations libres entre deux impulsions. La fonction du système électronique est de lire les oscillations libres de la poutre afin d'en extraire la fréquence. Cette méthode permet aussi d'extraire le facteur de qualité de la poutre en

interprétant la décroissance du signal d'enveloppe des oscillations libres. Cependant cette approche n'est efficace que si la poutre oscille sur de nombreuses périodes avant l'amortissement total. Par conséquent, cette méthode est très adaptée en milieu faiblement amorti. Par contre, en milieu liquide, elle risque de s'avérer plus hasardeuse.

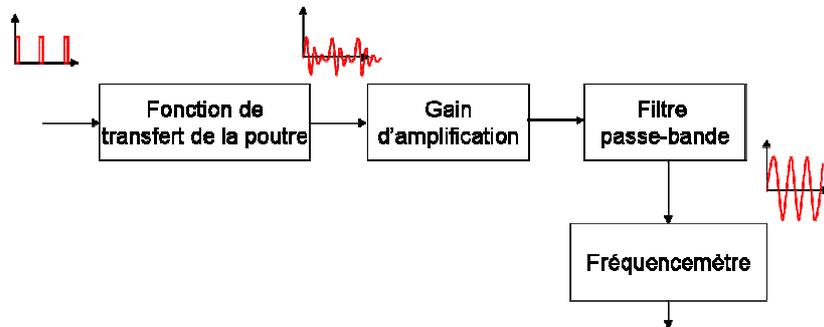


Figure 4.36: Schéma d'acquisition de fréquence de résonance 2 : excitation des poutres par des trains de pulsation et lecture directe des oscillations forcées

- Enfin une troisième méthode consiste à reboucler la réponse de la poutre de manière à réaliser un oscillateur dont la fréquence est déterminée par la fonction de transfert de la poutre. La fréquence de l'oscillateur est extraite par le système électronique. Cette approche est illustrée par la figure 4.37.

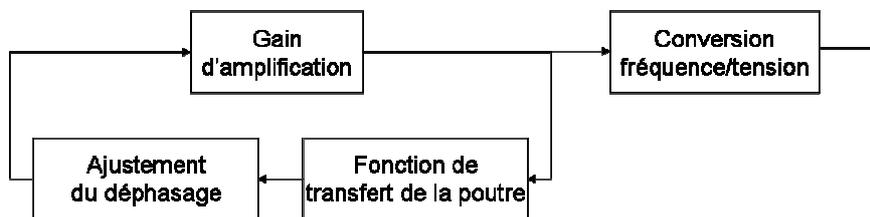


Figure 4.37: Schéma d'acquisition de fréquence de résonance 3 : contre réaction positive

Cette dernière méthode présente comme avantage que l'actionnement est effectué de manière automatique. Par la suite, nous étudierons donc la possibilité d'utiliser ce schéma de détection.

#### 4.5.b Cahier des charges par rapport au comportement des micro-poutres en diamant

Dans cette partie, nous identifions les propriétés clef de nos poutres qui déterminent le choix de l'architecture et des composants de la carte électronique. Les points importants concernent la gamme de fréquence de résonance de nos poutres, leur facteur de qualité, leur sensibilité en tant que transducteur, la sensibilité du demi-pont de jauges piézorésistives utilisées pour la lecture des oscillations, la gamme de coefficient d'élasticité des poutres et la gamme des forces d'actionnement.

La figure 4.38 représente le schéma bloc dans le domaine de Laplace du montage en configuration d'oscillateur correspondant à l'approche décrite sur la figure 4.37.

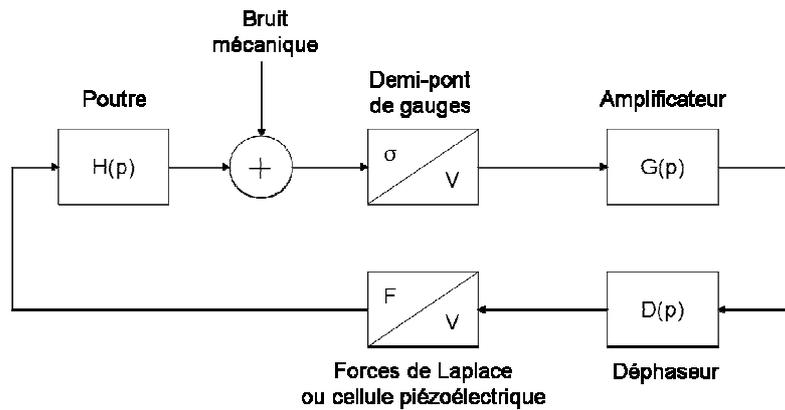


Figure 4.38: Schéma bloc, dans le domaine de Laplace, associé à la fonction de transfert du système envisagé

La poutre peut être assimilée à un système du second ordre, dont la fonction de transfert est décrite par l'équation (4.13), où  $k$  est sa constante de raideur apparente,  $f_o$  sa fréquence propre et  $Q$  son facteur de qualité,  $Z(f)$  l'amplitude des oscillations à son extrémité libre et  $F$  l'amplitude de la force appliquée.

$$H(f) = \left( \frac{Z(f)}{F} \right) = \frac{\frac{1}{k}}{1 - \left( \frac{f}{f_o} \right)^2 + j \frac{f}{Q f_o}} \quad (4.13)$$

A la fréquence propre de la poutre, les oscillations à son extrémité sont déphasées de  $-90^\circ$  par rapport à la force appliquée et leur amplitude est définie par l'équation (4.14) :

$$Z(f_o) = \frac{Q F}{k} \quad (4.14)$$

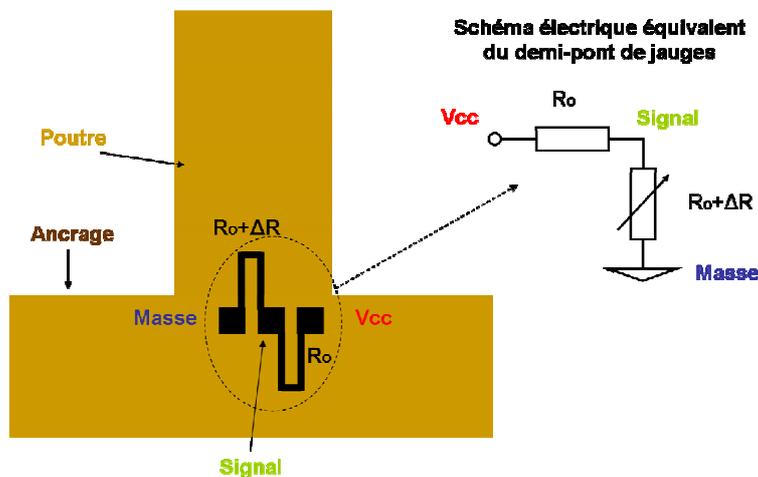


Figure 4.39: Illustration de la configuration des jauges piézorésistives utilisées

Le demi-pont de résistances piézorésistives, dont le placement sur la poutre et leur connectivité électrique sont représentés sur la figure 4.39, traduit la déformation de la poutre au niveau de son encastrement en tension électrique suivant l'équation (4.15) par l'intermédiaire de la résistance située au niveau de l'encastrement de la poutre:

$$V = \frac{R_o + \Delta R}{2 R_o + \Delta R} V_{cc} \cong \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\Delta R}{R_o} \right) V_{cc} \quad (4.15)$$

$R_o$ ,  $\Delta R$  et  $V_{cc}$  sont les valeurs des deux résistances au repos, de la variation de la résistance située à l'encastrement et de la tension d'alimentation du demi-pont de Wheatstone. La relation entre la variation relative de résistance  $\Delta R/R_o$  et la déflexion de la poutre est définie par l'équation (4.16), où  $L$ ,  $l$  et  $e$  sont la longueur, la largeur et l'épaisseur de la poutre,  $k$  sa constante de raideur,  $E$  son module d'Young et  $G$  le facteur de jauge.

$$\left( \frac{\Delta R}{R_o} \right) = G \varepsilon_{xx} = G \left( \frac{6kL}{El e^2} \right) Z(f_o) \quad (4.16)$$

A partir de l'équation (4.15), nous voyons aussi que la tension d'alimentation  $V_{cc}$  est un facteur critique. En effet les valeurs de  $\Delta R/R_o$  sont en général très faibles. Par conséquent, la tension d'alimentation doit être très stable et peu bruitée. D'autre part, la sortie du demi-pont de Wheatstone présente une composante continue dont il est préférable de s'affranchir dès le début afin d'éviter de saturer les amplificateurs de la chaîne d'amplification

Nous avons vu dans la partie précédente, que dans les conditions d'actionnement utilisées, les poutres pouvaient vibrer à des amplitudes comprises entre quelques nanomètres et quelques centaines de nanomètres. Considérons en pire cas une poutre en diamant de dimension  $400 \times 200 \times 2 \mu\text{m}^3$  oscillant à une amplitude de 1 nm à sa fréquence de résonance et un facteur de jauges piézorésistive de 4 (ordre de grandeur des facteurs de jauges des métaux). Dans ce cas, le tableau 4.8 présente la variation relative de résistance piézorésistive et la tension de sortie du demi-pont de Wheatstone affranchie de sa composante continue, calculées à partir des équations (4.16) et (4.15). Pour ces calculs, nous avons considéré un module d'Young  $E$  de 1100 GPa et une tension d'alimentation  $V_{cc}$  de 5V.

Tableau 4.8: Estimation de la variation relative de résistance d'une jauge piézorésistive et de la tension de sortie du demi-pont de jauges dans le cas d'une poutre de dimension  $400 \times 200 \times 2 \mu\text{m}^3$  oscillant à une amplitude de 1 nm

$Z(f_o)$ (nm)	$\Delta R/R_o$	$V_{out}$ (nV)
1	$7,5 \cdot 10^{-8}$	188

Dans cette situation du pire cas, la carte électronique devra être capable de détecter des signaux d'amplitude de quelques centaines de nanovolts. Dans ces conditions, il est donc clair que le niveau de bruit est un paramètre extrêmement critique. Il est donc primordial d'utiliser des amplificateurs faible bruit pour la chaîne d'amplification et une alimentation du pont de jauges bas bruit. Pour réduire la contrainte imposée par le niveau de bruit, nous voyons ici l'intérêt d'utiliser des jauges piézorésistives ayant le facteur de jauge le plus élevé possible ainsi que d'utiliser une méthode d'actionnement efficace.

Le bloc d'amplification peut être modélisé par un filtre passe-bas de gain statique  $A_{amp}$ . Dans notre cas, nous avons choisi d'utiliser quatre étages d'amplification afin de garantir une large bande passante et un coefficient d'amplification élevé. En effet les amplificateurs utilisés (AD620) sont des amplificateurs d'instrumentation bas bruit ( $9nV/\sqrt{Hz}$ ) de produit gain-bande de  $12.10^6$  Hz. Ainsi, pour un gain de 100, leur bande passante est de 120 kHz. La gamme de fréquences de résonance de nos micro-poutres en diamant étant inférieure à cette valeur, nous limiterons donc le gain des amplificateurs de la chaîne à 100.

L'étage déphaseur doit être ajusté de manière à déphaser le signal issu de la chaîne d'amplification de  $-270^\circ$  afin de satisfaire la condition de déphasage nul entre le signal d'entrée et le signal de sortie de la boucle ouverte. Cet étage présente un gain unitaire.

La tension de sortie du déphaseur est ensuite traduite en force.

Dans le cas d'un actionnement par force de Laplace, elle est convertie en courant qui est injecté dans la piste d'actionnement de la poutre. La force d'actionnement de Laplace induite sera alors définie par l'équation (4.17), où  $V_{out}$  est l'amplitude de la tension de sortie,  $R_{out}$  est la résistance de conversion tension/courant,  $B$  est le champ magnétique appliqué et  $l_{piste}$  est la longueur de la portion de piste utile à l'actionnement.

$$F_{Laplace} = \frac{V_{out}}{R_{out}} B l_{piste} \quad (4.17)$$

En considérant que le déphaseur est correctement ajusté pour satisfaire un déphasage nul entre le signal d'entrée et le signal de sortie de la boucle ouverte, les conditions d'oscillations en boucle fermée seront satisfaites si le gain de la chaîne est supérieur à 1 tel que décrit par l'équation (4.18), en combinant les équations (4.14) et (4.16):

$$G_{BO}^{Laplace} = A_{amp} G \left( \frac{3LQ}{El e^2} \right) \left( \frac{B l_{piste}}{R_{out}} \right) \geq 1 \quad (4.18)$$

Dans le cas d'un actionnement par cellule piézoélectrique externe, nous avons vu que les oscillations des poutres étaient de l'ordre de quelques centaines de nanomètres par volt appliqué. Dans ce cas, le gain en boucle ouverte, défini par l'équation (4.19) devra être supérieur 1 pour satisfaire les conditions d'oscillation.

$$G_{BO}^{piezo} = A_{amp} G \left( \frac{3kL K_{piezo}}{E l e^2} \right) \geq 1 \quad (4.19)$$

Dans cette équation, le terme  $K_{piezo}$  correspond à l'amplitude d'oscillation par volt appliqué à la cellule piézoélectrique.

Le tableau 4.9 présente la valeur des gains en boucle ouverte pour un actionnement par force de Laplace et un actionnement par cellule piézoélectrique externe, respectivement, calculées à partir des équations (4.18) et (4.19). Pour cela, nous avons pris le cas d'une poutre de dimension  $400 \times 200 \times 2 \mu\text{m}^3$  de facteur de qualité 150 et de constante de raideur  $6,8 \text{ N.m}^{-1}$ . Nous avons fixé le gain de la chaîne d'amplification à  $10^6$  et le facteur de jauge à 7. Nous avons considéré un champ magnétique de 4G qui correspond à une position d'aimant proche de la poutre (5mm), une longueur de piste d'actionnement de  $160 \mu\text{m}$  et une résistance  $R_{out}$  de 10 Ohm. Enfin, nous avons considéré une efficacité d'actionnement piézoélectrique de  $300 \text{ nm.V}^{-1}$ .

Tableau 4.9: Estimation des gains du système en boucle ouverte, dans le cas d'une poutres de constante de raideur  $6,8 \text{ N.m}^{-1}$  et de facteur de qualité 150 et pour un facteur de jauge de 7 dans les situations d'actionnement par force de Laplace et par cellule piézoélectrique, respectivement.

$G^{\text{Laplace}}$	$G^{\text{piezo}}$
9,2	19,5

Dans ces conditions, l'actionnement par cellule piézoélectrique est légèrement meilleur. Néanmoins, dans les deux situations le gain d'amplification est satisfaisant pour permettre d'entretenir les oscillations de la poutre en boucle fermée.

Cependant, en effectuant des mesures d'impédance entre les différents contacts de la puce, nous avons constaté l'existence d'un couplage électrique entre eux. La figure 4.40 présente, en effet, l'évolution du module et de la phase de l'impédance entre deux contacts non connectés de la puce. L'un d'entre eux est en effet connecté à la piste d'actionnement, tandis que l'autre est lié au demi-pont de jauges de contraintes.

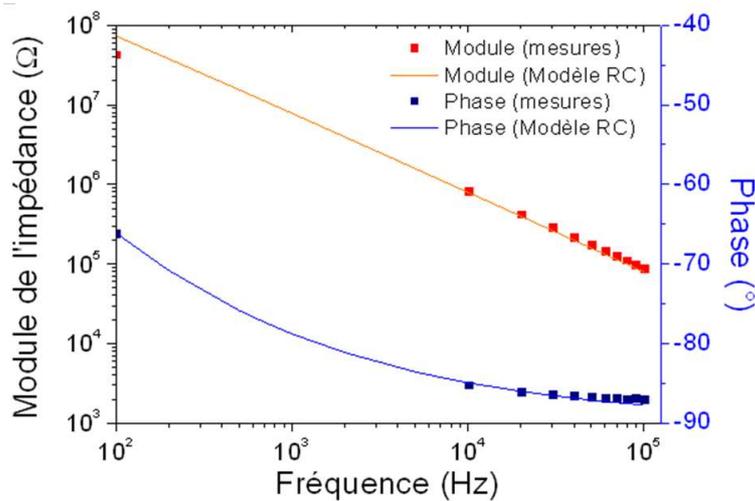
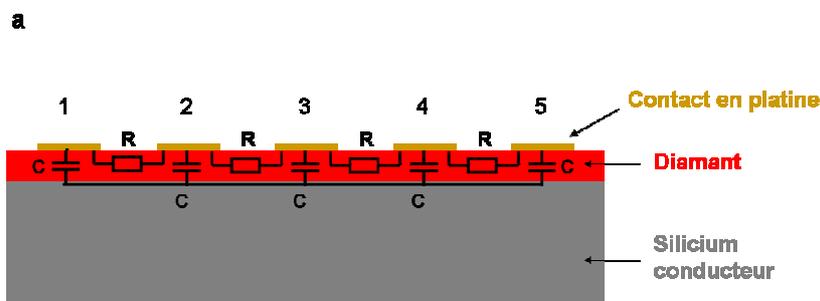


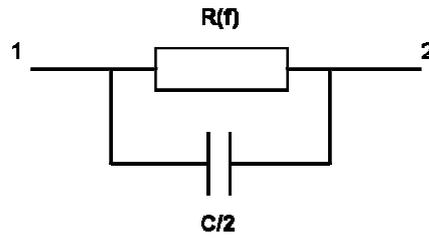
Figure 4.40: Evolution du module et de la phase de l'impédance mesurée entre deux plots d'une poutre

L'origine de ce couplage semble être de nature capacitive et résistive. En effet, dans le cas des poutres de génération 1, les substrats en silicium utilisés étaient lourdement dopés au bore et donc très conducteurs. Par ailleurs, l'épaisseur du film de diamant était de l'ordre de  $1,7\mu\text{m}$ , tandis que les contacts en platine et les pistes représentaient une surface non négligeable sur la puce. Par conséquent il existait des capacités parasites relativement importantes entre les contacts électriques et le substrat. Comme ce dernier était très conducteur, tout se passait comme si les capacités parasites étaient interconnectées. La deuxième source de couplage vient de l'impédance du diamant qui varie en fonction de sa fréquence [Lions2011]. On rappelle ici que la surface du diamant avait été oxydée chimiquement, ce qui permet d'exclure toute conductivité surfacique que l'on aurait avec une surface de diamant hydrogénée.

La figure 4.41a, illustre les différents couplages parasites existant entre les plots de contact. La figure 4.41b présente le modèle électrique RC utilisé pour la modélisation du couplage entre deux plots. Les points de mesures présentés sur la figure 4.40 ont été approchés en utilisant ce modèle. Il permet d'approcher assez fidèlement les points de mesures en considérant une valeur de capacité parasite C de 40 pF et une résistance R dépendant de la fréquence tel que présenté sur la figure 4.41c.



**b**



**c**

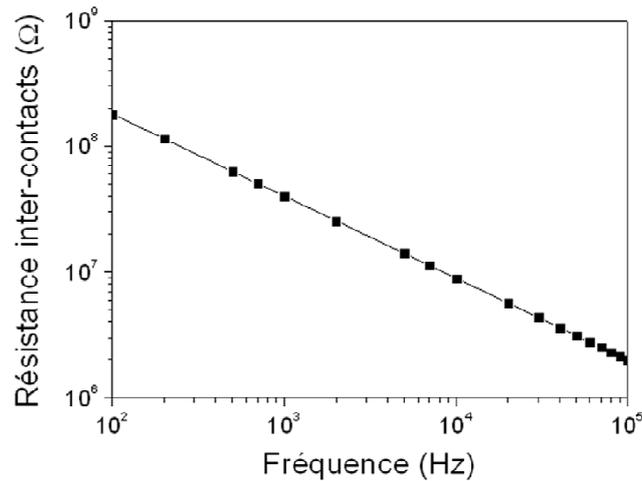


Figure 4.41: a) identification des couplages capacitifs et résistifs entre les plots de contact, b) modèle RC du couplage électrique entre deux plots et c) variation de la résistance de couplage entre deux plots adjacents, en fonction de la fréquence, permettant d'approcher les points de mesure sur la figure 4.40 en utilisant le modèle RC

Dans ce modèle, la résistance  $R$  entre deux contacts décroît d'environ un ordre de grandeur par décade de fréquence. Cela est cohérent avec de récentes études [Lions2011].

L'existence de ces couplages peut compromettre un schéma de détection et d'actionnement par force de Laplace selon la méthode 3 (figure 4.38). L'utilisation d'un substrat en silicium non dopé pour la réalisation de structures de deuxième génération permettra d'éliminer tout couplage capacitif entre les plots de contact. En revanche, le couplage résistif subsistera toujours et risquerait de perturber le fonctionnement de l'oscillateur décrit par la figure 4.38. En effet, sur la gamme de fréquences considérées, l'impédance entre deux plots serait comprise entre 50 MΩ et 1 MΩ. Cela générerait des courants de fuite d'amplitudes comprises entre 100 nA et 5 μA et donc suffisamment significatives pour perturber le signal utile. Le dépôt de pistes d'actionnement en utilisant un empilement de couches diélectrique/Ti/Pt permettrait probablement de résoudre ce problème de couplage. En effet, la couche de matériau diélectrique isolerait le métal du diamant. Le titane servirait de couche d'accroche.

#### 4.5.c Carte électronique pour la détection en régime dynamique

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, l'architecture de la carte électronique est constituée par une chaîne d'amplification bas bruit, d'un module déphaseur et d'un convertisseur fréquence/tension.

Afin de permettre d'avoir un gain élevé de la chaîne d'amplification, tout en conservant une bande passante suffisamment large par rapport à notre gamme de fréquences, nous avons cascadié la chaîne d'amplification en quatre étages. En effet, la bande passante des amplificateurs décroît lorsque leur gain est augmenté. Dans notre cas, nous avons fixé le gain des deux étages du milieu à 50 tandis que ceux des premier et dernier étages pouvaient être ajustés entre 1 et 1000. En fixant le gain de tous les amplificateurs à 50, le facteur d'amplification de la chaîne est de  $6,25 \cdot 10^6$  alors que la bande passante est supérieure à 100kHz, ce qui correspond à la gamme de fréquence de résonance de nos poutres. Une photographie du prototype de carte électronique est présentée sur la figure 4.42.

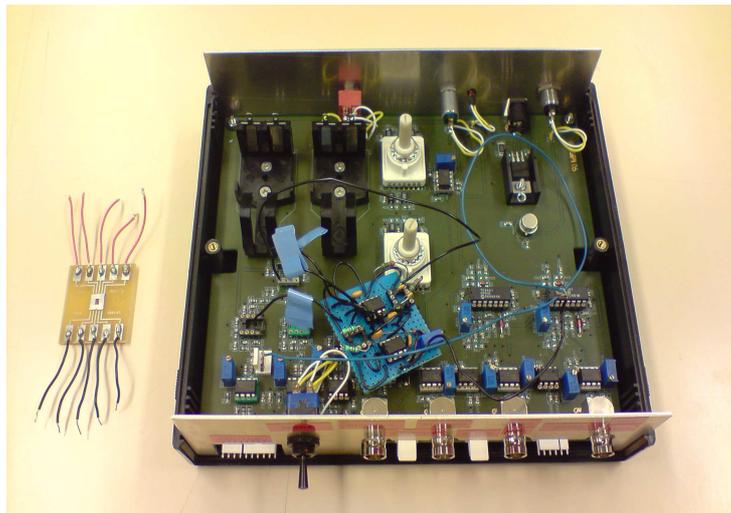


Figure 4.42: Photographie du prototype de carte d'acquisition de la fréquence des poutres

La figure 4.43 présente la photographie du spectre d'une poutre de dimension  $250\mu\text{m}$ ,  $200\mu\text{m}$  et  $2,2\mu\text{m}$  en longueur, largeur et épaisseur, respectivement, acquis en sortie de la carte électronique. Nous avons choisi de présenter les mesures réalisées sur cette poutre car il s'agissait de la poutre la plus courte et par conséquent la plus rigide dont nous disposons. Elle nous permettait donc de tester notre système dans la situation la plus critique où de faibles oscillations devaient être mesurées. Pour cette mesure la poutre était excitée par une cellule piézoélectrique externe en appliquant une tension AC d'amplitude  $0,2\text{V}$ . Comme nous pouvons le voir, le pic de résonance est centré sur  $96675\text{ Hz}$ . Par ailleurs, nous avons mesuré des amplitudes d'oscillations de  $6,9\text{nm}$ , par vibrométrie laser à effet Doppler. A force d'excitation identique, nous avons mesuré, en sortie de notre système électronique, une tension AC de  $306\text{ mV}$ , à la fréquence de résonance de la poutre ( $96675\text{ Hz}$ ). Le gain des amplificateurs de la chaîne était fixé, ici, à 10, 50, 50 et 10, respectivement. Il en résultait un gain de 250000 pour toute la chaîne d'amplification qui nous permet d'évaluer l'amplitude du signal

électrique issu du demi-pont de jauges de contraintes de la poutre à environ  $1,2\mu\text{V}$ . Dans ce cas, nous pouvons estimer la sensibilité du demi-pont de jauges à  $174 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ .

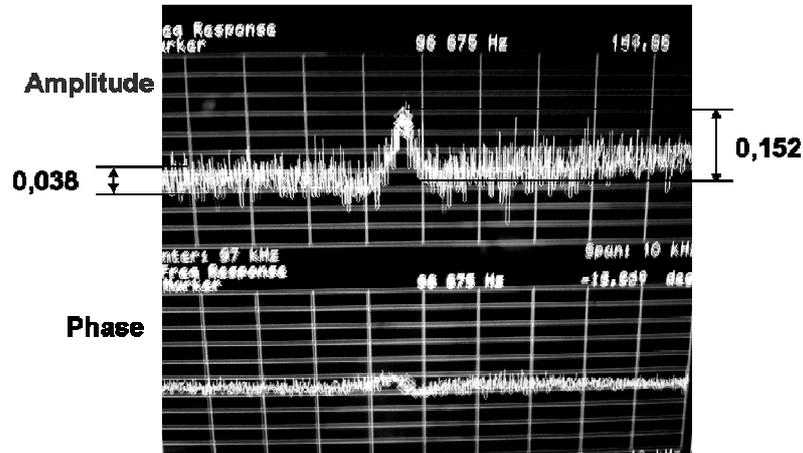


Figure 4.43: Lecture du pic de résonance d'une micro-poutre en diamant obtenu à partir du prototype de carte électronique

Ce premier prototype d'acquisition électronique que nous avons réalisé au cours de ces travaux nous permet donc de détecter des amplitudes d'oscillations de poutres de quelques nm en boucle ouverte. Cependant, nous pouvons le voir sur cette figure, le niveau de bruit semble relativement important par rapport à l'amplitude du pic de résonance. Nous avons dans ce cas, mesuré un rapport signal sur bruit (S/B) de 3,9. Pour comparaison, un rapport (S/B) de 42,7 a été mesuré, pour la même poutre, en effectuant la mesure par vibrométrie laser à effet Doppler. Les données relatives aux mesures de la fréquence de résonance de cette poutre, de son amplitude et du rapport signal sur bruit, effectuées par vibrométrie laser à effet Doppler sont présentées dans le tableau 4.10.

Tableau 4.10: Mesures du pic de résonance d'une poutre avec le dispositif de mesure par vibrométrie laser à effet Doppler et avec le prototype de carte électronique réalisé : comparaison des rapports (S/B)

Mesures Polytec			Mesures carte électronique		
fréquence de résonance (Hz)	amplitude d'oscillations (nm)	Rapport S/B	fréquence de résonance (Hz)	hauteur du pic (mV)	Rapport S/B
96653	6,9	42,7	96675	306	3,9

Ce tableau montre que le rapport (S/B) mesuré avec le système de mesure par vibrométrie laser à effet Doppler est ici, environ 10 fois supérieur à celui mesuré avec le prototype électronique et met de ce fait en évidence que les performances de ce dernier restent significativement inférieures au système de mesure par vibrométrie laser par effet Doppler. En mesurant le rapport signal sur bruit sur une poutre moins rigide : plus longue ( $400\mu\text{m}$ ) et d'épaisseur équivalente, nous avons obtenu un

rapport (S/B) de 15,2, donc meilleur que dans le cas de la poutre de longueur 250 $\mu$ m. Le rapport (S/B) reste toutefois bien inférieur à celui du système de mesure par vibrométrie laser à effet Doppler. Ceci met en avant la nécessité d'améliorer la chaîne d'amplification de ce prototype, mais aussi la sensibilité des jauges de contraintes. Pour ces essais, les jauges de contraintes intégrées sur les poutres sont des résistances en platine (poutres de première génération) qui par conséquent avaient un effet piézorésistif faible (environ 6 d'après la littérature [Kucznski1954]). La caractérisation de jauges piézorésistives en diamant dopé au bore synthétisées dans le réacteur SEKI à fort niveau de dopage ( $2 \cdot 10^{21}$  at.cm<sup>-3</sup>) ont permis d'extraire des valeurs de l'ordre de 7, c'est-à-dire proche de celle du platine. Dans ce réacteur, il est possible de synthétiser des jauges en diamant à plus faibles niveau de dopage,  $2 \cdot 10^{19}$  at.cm<sup>-3</sup>, en dessous de la transition de comportement métallique du diamant. A ce niveau de dopage, il est possible d'avoir un facteur de jauge compris entre 15 et 100 d'après les données de la littérature. Mais il est important de poursuivre cette étude car une amélioration significative du facteur de jauge, permettrait d'augmenter le rapport (S/B).

En ce qui concerne la chaîne d'amplification sur la carte électronique, l'utilisation d'amplificateur à plus faible facteur de bruit permettrait d'améliorer le rapport (S/B). Ici, les amplificateurs utilisés sont à 9nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$ . Le remplacement de ces amplificateurs par des amplificateurs à 1 ou 2 nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$  permettrait donc aussi d'améliorer significativement la qualité du signal.

#### **4.6 Conclusion du chapitre 4**

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé, tout d'abord, la sensibilité gravimétrique de quelques poutres en diamant réalisées et avons déterminé que cette dernière était de l'ordre de quelques dizaines de Hz.ng<sup>-1</sup> dans l'air. En milieu aqueux, nous avons mis en évidence que leur sensibilité gravimétrique était négligeable et par conséquent n'influerait pas sur leur réponse dans le cas d'applications de bio-transduction. De plus, nous avons montré que ces poutres étaient sensibles à des changements d'état de surface, en particulier, lorsque des molécules chargées étaient immobilisées sur leur surface. Cela rend donc cette méthode de transduction très prometteuse pour la détection bio-chimique.

En parallèle, nous avons caractérisé deux méthodes d'actionnement des poutres : par force de Laplace et par l'intermédiaire d'une cellule piézoélectrique externe. Ces deux méthodes se sont avérées efficace pour l'actionnement des structures. Toutefois, la méthode d'actionnement par force de Laplace présentait l'inconvénient de générer de la dissipation de chaleur par effet Joule. En augmentant l'intensité du champ magnétique d'un facteur 10, il nous est cependant possible de diminuer d'un facteur 100 la dissipation de chaleur. La méthode d'actionnement par cellule piézoélectrique pouvait engendrer des phénomènes de non linéarité lorsque l'amplitude de la tension d'actionnement utilisée dépassait une valeur limite de l'ordre de 200 mV. En utilisant une tension d'actionnement inférieure à cette valeur seuil, ces effets peuvent être évités. Par ailleurs, nous avons mis en évidence, l'existence de couplages électriques entre les différents plots de reprise de contacts électrique des puces. Ces couplages sont de nature capacitives et résistives. L'utilisation de substrat en

silicium hautement résistif permettrait de s'affranchir du couplage capacitif. Le couplage résistif par la couche en diamant peut être évité en déposant des pistes en SiO<sub>2</sub>/Ti/Pt.

Enfin, nous avons testé un premier prototype portable permettant de lire les oscillations des poutres à partir des demi-ponts de jauges intégrés au niveau de leur encastrement. Ces tests ont montrés la possibilité d'acquérir les oscillations à partir de ce prototype. Cependant, les rapports signal/bruit obtenu sont pour le moment inférieurs à ceux obtenu avec le système de vibrométrie laser à effet Doppler. L'utilisation d'amplificateurs à plus faible bruit et l'intégration de jauges piézorésistives plus sensibles permettraient cependant d'améliorer significativement ce rapport.



# CHAPITRE 5: Détection spécifique et sans marqueurs de séquences d'ADN en temps réel

## Sommaire

---

<b>5.1 Introduction du chapitre 5 .....</b>	<b>206</b>
<b>5.2 Mécanismes de détection de séquences d'ADN sur micro-poutres.....</b>	<b>206</b>
5.2.a Influence de la force ionique sur la densité de greffage de l'ADN sonde et sur l'efficacité d'hybridation.....	206
5.2.b Influence de la densité de greffage sur l'efficacité d'hybridation.....	207
5.2.c Influence de la longueur des séquences cibles sur l'efficacité d'hybridation .....	208
5.2.d Influence de la température sur l'efficacité d'hybridation .....	208
5.2.e Conclusion .....	208
<b>5.3 Détections de séquences d'ADN sur micro-poutres résonantes en diamant.....</b>	<b>209</b>
5.3.a Détection spécifique de séquences d'ADN en temps réel et en milieu aqueux .....	209
5.3.a.i <i>Protocole utilisé</i> .....	209
5.3.a.ii <i>Suivi de greffage de la séquence sonde</i> .....	212
5.3.a.iii <i>Suivi de la réponse des poutres fonctionnalisées à des séquences d'ADN cibles</i> .....	216
5.3.b Détection de séquences d'ADN sur des surfaces de poutres dopées au bore.....	221
5.3.b.i <i>Protocol utilisé</i> .....	222
5.3.b.ii <i>Greffage de la séquence sonde</i> .....	224
5.3.b.iii <i>Réponses</i> .....	226
<b>5.4 Conclusion du chapitre 5 .....</b>	<b>228</b>

---

## **5.1 Introduction du chapitre 5**

Dans ce chapitre, nous traitons de l'utilisation de nos micro-poutres en diamant pour la détection spécifique de séquences d'ADN sans marqueurs et en temps réel. Nous avons tout d'abord fait un descriptif des mécanismes pouvant influencer sur la détection de séquences d'ADN à base de micro-poutres, en se basant sur l'état de l'art. Ceci nous permettra, par la suite d'avoir des éléments de compréhension pour interpréter la réponse de nos poutres en diamant. Par la suite, nous décrirons l'utilisation de nos micro-poutres résonantes pour la détection spécifique de séquences d'ADN de 24 bases, en milieu liquide.

## **5.2 Mécanismes de détection de séquences d'ADN sur micro-poutres**

Dans la majorité des cas, la détection en temps réel de séquences d'ADN sur des micro-poutres est effectuée en régime statique, souvent jugé plus approprié pour des applications de transduction en milieu liquide que le régime dynamique. D'autre part, l'hybridation de deux brins d'ADN complémentaires ne peut être effectuée qu'en milieu liquide et n'est efficace que sur des gammes de pH, salinité et température particulières [Stakowiak2006]. En mode résonant, le fort amortissement subi par les poutres en milieu liquide n'est pas favorable à leur utilisation pour de telles applications. Toutefois, nous avons montré, dans le chapitre précédent que nos micro-poutres résonantes en diamant étaient très sensibles à des changements d'état de surface, en milieu aqueux. Par ailleurs, plusieurs situations d'utilisation de poutres résonantes pour la détection de séquences d'ADN ont été décrites dans la littérature. Dans une première situation, l'hybridation peut être détectée en mesurant la variation de fréquence de résonance d'une nano-poutre, très sensible à une variation de masse, dans le vide, après exposition de la poutre à la séquence complémentaire en milieu aqueux puis séchage de cette dernière. Ce schéma de détection a été proposé en 2005 par Ilic et al. [Ilic2005]. Une étude antérieure avait d'ailleurs décrit l'utilisation de micro-poutres en V pour la détection d'hybridation d'ADN en mesurant des variations de fréquence de résonance dans l'air après différent temps d'expositions dans une solution d'ADN cible. Dans cette étude, les auteurs proposaient d'utiliser des nano-particules accrochées aux brins d'ADN cible pour amplifier la masse ajoutée [Su2003]. Dans cette configuration, la détection n'est pas effectuée en temps réel. Dans une autre situation, l'utilisation d'une poutre piézoélectrique possédant un facteur de qualité élevé (supérieur à 10) en milieu liquide est décrite pour suivre l'immobilisation de la séquence d'ADN sonde puis l'hybridation de sa séquence complémentaire [Kwon2008].

Comme la majorité des applications de détections de séquences d'ADN à partir de micro-poutres a été effectuée en régime statique, nous proposons, dans un premier temps, de faire une description de l'influence de certains paramètres sur l'efficacité d'hybridation qui a été observée et décrite dans ce régime de fonctionnement.

En régime statique, les poutres sont fonctionnalisées par des brins d'ADN sonde sur une de leurs faces. Typiquement, les poutres utilisées sont en silicium ou en nitrure de silicium recouvert sur une des faces par une couche d'or permettant l'immobilisation de brins d'ADN terminés par des fonctions thiol dans une solution à base de PBS 1x (*Phosphate Buffer Saline* :  $NaCl$  137mM,  $KCl$  2,7 mM,  $Na_2HPO_4$  4,3 mM,  $KH_2PO_4$  1,47 mM). Comme nous l'avons déjà évoqué dans le chapitre 1, ce mode de détection est basé sur une variation du différentiel de contraintes surfaciques entre les deux faces d'une poutre. La variation de contraintes surfaciques est induite par des interactions intermoléculaires. Dans le cas de l'ADN, différentes études ont montré que la réponse des poutres fonctionnalisées à une séquence d'ADN complémentaire était fortement liée à la densité de brins ADN sonde immobilisés, à la température, à la force ionique du milieu et à la longueur des séquences d'ADN. La densité d'ADN sonde immobilisée est elle-même fortement dépendante de la force ionique du milieu.

### 5.2.a Influence de la force ionique sur la densité de greffage de l'ADN sonde et sur l'efficacité d'hybridation

Il a été reporté par différents groupes que la densité de brins d'ADN sonde immobilisés augmentait en fonction de la force ionique jusqu'à une certaine valeur (typiquement 200 mM). A partir de cette valeur la dépendance tend à devenir moins significative [Wu2001, Hansen2001, Stakowiak2006]. Cette dépendance est attribuée aux forces de répulsions électrostatiques entre les groupes phosphates des brins d'ADN qui sont écrantés par les contres-ions du tampon. En effet, la longueur de Debye est d'autant plus élevée que la force ionique est faible. Par conséquent, à faible force ionique, les brins d'ADN ont tendance à se repousser, ce qui induit une faible densité de greffage. A l'inverse, à forte force ionique, la longueur de Debye devient inférieure au rayon occupé par un brin d'ADN et dans ce cas la densité de greffage n'est plus limitée par les répulsions électrostatiques mais par l'encombrement stérique [Wu2001]. La dépendance de l'efficacité d'hybridation par rapport à la salinité du tampon semble suivre la même tendance que la densité de greffage de l'ADN sonde d'après les observations de ces mêmes groupes.

### 5.2.b Influence de la densité de greffage sur l'efficacité d'hybridation

Il est décrit dans diverses études que l'efficacité d'hybridation décroît lorsque la densité d'ADN sonde immobilisée augmente. Cette tendance est attribuée à l'encombrement stérique et aux forces de répulsions électrostatiques qui contribuent à limiter l'accès des séquences d'ADN cibles à la surface fonctionnalisée [Stakowiak2006]. La force ionique et la densité de greffage sont des paramètres dépendants et peuvent induire différentes tendances en ce qui concerne la réponse des poutres. Par exemple Wu et al ont montré que deux poutres fonctionnalisées dans les mêmes conditions dans un tampon phosphate de 1M avaient des réponses différentes lorsqu'elles étaient exposées à la séquence d'ADN complémentaire sous deux forces ioniques différentes [Wu2001]. L'une, dans un tampon phosphate de 1M subissait une flexion positive tandis que l'autre, dans un tampon phosphate de 0,1M subissait une flexion négative. Cette différence a été expliquée de la manière suivante : Dans le premier cas, l'hybridation est effectuée sous une force ionique identique à celle utilisée pour le

greffage de l'ADN sonde. Les molécules d'ADN sondes immobilisées sont organisées sous forme de pelotes. Lorsque l'hybridation est effectuée, les chaînes hybridées sont « débobinées », contribuant ainsi à réduire l'encombrement stérique. Cela entraîne une flexion positive de la poutre. Dans le deuxième cas, l'hybridation est effectuée sous une force ionique inférieure à celle utilisée pour le greffage de l'ADN sonde. En diminuant la force ionique dans un tampon de 0,1M, les forces de répulsions électrostatiques augmentent. Ici la densité de greffage est considérée suffisamment élevée pour que l'augmentation des forces de répulsions électrostatiques induite par la réduction de l'espacement entre les brins d'ADN hybridés surpasse la diminution de l'encombrement stérique engendrée par la réorganisation des brins hybridés. Ces deux situations montrent que la densité de greffage des brins d'ADN sonde a une incidence importante sur la réponse d'une poutre en régime statique.

### 5.2.c Influence de la longueur des séquences cibles sur l'efficacité d'hybridation

D'après les résultats de Stakowiak et al., l'hybridation de séquences d'ADN cible complémentaires semble s'effectuer d'autant plus efficacement que la séquence est courte [Stakowiak2006]. Par contre la corrélation entre l'amplitude de la flexion des poutres induite par l'hybridation et la longueur des séquences n'est pas clairement explicitée. En effet, Stakowiak et al. ont reporté des variations de contraintes surfaciques d'autant plus élevées que la longueur des brins d'ADN cibles à détecter était faible alors que d'autres groupes ont décrit la situation inverse [Wu2001, Biswal2006]. Typiquement, les longueurs des séquences utilisées dans la littérature sont de l'ordre de quelques dizaines de bases et induisent des variations de contrainte surfacique de quelques dizaines de  $\text{mN.m}^{-1}$ .

### 5.2.d Influence de la température sur l'efficacité d'hybridation

La température optimale d'hybridation de séquences d'ADN se situe typiquement autour de 37°C. Cependant de nombreuses applications de détection d'ADN ont été réalisées à température ambiante [Fritz2000, Calleja2005, Yang2008, Stakowiak2006]. Au-delà d'une certaine température, dépendante de la longueur des brins d'ADN et de la salinité de la solution, les brins hybridés peuvent se dénaturer [Biswal2006]. Au-delà de 40°C, certains groupes ont caractérisés la dénaturation des séquences d'ADN en fonction de la salinité du milieu et des longueurs de chaîne.

### 5.2.e Conclusion

Cet état de l'art nous a permis de déterminer les paramètres influant sur l'efficacité de greffage et d'hybridation de séquences d'ADN. Au regard de ce que nous avons évoqué, nous travaillerons dans des solutions salines de concentrations comprises entre 0,1M et 0,2M afin d'être dans la gamme de force ionique optimale. Par ailleurs, nous travaillerons à température ambiante sur des séquences d'ADN de longueur comprises entre 20 et 30 bases.

### 5.3 Détections de séquences d'ADN sur micro-poutres résonantes en diamant

Dans le chapitre 4, nous avons montré la possibilité d'utiliser nos poutres résonantes en diamant pour des applications de transduction en milieu aqueux. Ces dernières ont en effet montré des sensibilités significatives à des changements d'état de surface induit par l'immobilisation de molécules. Dans cette partie, nous allons exploiter cette sensibilité pour détecter et discriminer des séquences d'ADN. Dans un premier cas, des poutres hydrogénées seront fonctionnalisées par des brins d'ADN sonde en utilisant la même approche de greffage que celle qui a été utilisée dans le chapitre précédent pour immobiliser des molécules d'acide amino-caproïque à la surface des poutres. La réponse des poutres sera suivie en temps réel. Dans un deuxième cas, nous utiliserons des poutres en diamant dopé au bore. Ces dernières seront fonctionnalisées par une approche électrochimique basée sur la réduction de sel de diazonium et commentée dans le chapitre 1 [Uetsuka2007, Nebel2007]. Par cette méthode nous montrerons la possibilité d'adresser spécifiquement le greffage sur une poutre parmi deux afin de faire une détection différentielle.

#### 5.3.a Détection spécifique de séquences d'ADN en temps réel et en milieu aqueux

##### 5.3.a.i Protocole utilisé

Dans cette partie, les poutres en diamant seront utilisées en milieu aqueux tout au long des expériences. Les poutres utilisées seront dépourvues de pistes d'actionnement, d'électrodes intégrées ou de jauges piézorésistives. Leur surface sera donc exclusivement en diamant. Elles ont été fabriquées suivant les deux premières étapes de fabrication de poutres de génération 2 décrites dans le chapitre 2. La figure 5.1 présente l'image MEB d'une de ces poutres.

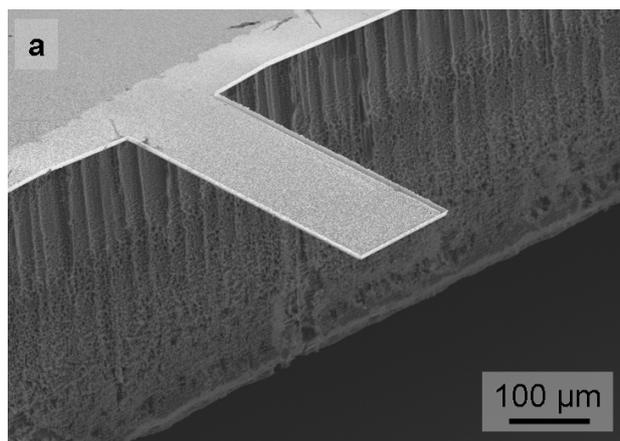


Figure 5.1: Image MEB d'une poutre en diamant utilisée pour la détection spécifique de séquences d'ADN

Les expériences de reconnaissance spécifique de séquences d'ADN consisteront ici, dans un premier temps à greffer à la surface des poutres une séquence d'ADN sonde. Au cours de cette étape, l'évolution de la fréquence de résonance des poutres pourra être suivie en temps réel. Après

fonctionnalisation des poutres en diamant par la séquence d'ADN sonde, ces dernières seront exposées successivement à des séquences d'ADN non complémentaire et complémentaires, respectivement, afin de montrer la spécificité de la détection.

Nettoyage de la surface des poutres :

Avant leur utilisation, les poutres en diamant ont été nettoyées dans un bain de type piranha, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98%:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 33% (5:1) afin d'éliminer les résidus de résine de photolithographie éventuels présents sur leur surface. Les poutres ont été ensuite rincées dans de l'eau désionisée puis séchées sous un léger flux d'azote. Enfin la surface des poutres a été traitée par un plasma hydrogène dans le réacteur THOR dans les conditions décrites dans le tableau 5.1, afin d'hydrogéner leur surface.

Tableau 5.1: Conditions d'hydrogénation de la surface des poutres en diamant dans le réacteur THOR

Puissance MW (kW)	Pression (mbar)	Flux H <sub>2</sub> (sccm)	Température (°C)	Durée (min)
2,2	25	200	550-650	20

A la fin de ce traitement, la surface des poutres peut être fonctionnalisée en utilisant la même approche que celle utilisée dans le chapitre 4, pour le greffage des molécules d'acide amino-caproïque sur des poutres en diamant hydrogéné. La séquence d'ADN utilisée ici est terminée par une fonction amine primaire qui permettra son immobilisation sur une surface hydrogénée de diamant.

Fonctionnalisation de la surface des poutres :

De la même manière que dans le cas de l'acide amino-caproïque, les poutres sont fonctionnalisées dans un tampon phosphate concentré à 0,2M et à pH 9,9±0,1 dans lequel la quantité souhaitée de brins d'ADN sonde est dissoute. Nous avons vu dans la partie 5.2 que cette salinité permettait de masquer suffisamment les forces de répulsion électrostatique entre les brins d'ADN pour un taux de couverture d'ADN efficace. Les brins d'ADN sonde utilisés ici sont décrits par la séquence suivante : 5'-NH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-(T)<sub>10</sub>-GAC-CAT-CGT-GCG-GGT-AGG-TAG-ACC-3'. Comme nous l'avons évoqué quelques lignes plus haut, le greffage des brins d'ADN sonde s'effectue par l'intermédiaire de la fonction amine primaire. La séquence utile, composée de 24 bases est précédée par un bras espaceur composé d'une chaîne carbonée à 6 carbones et d'une séquence de 10 bases de thymine.

Hybridation :

Les séquences non-complémentaires et complémentaires sont dissoutes dans un tampon d'hybridation. Ce tampon est composé de 4,675g de chlorure de sodium, de 4 mL de Denhardt 50x (Sigma-Aldrich : 1% de BSA, ficoll et polyvinylpyrrolidone), de 0,2 mL d'ADN de sperme de saumon et de 0,3 mL de tween 20 le tout dilué dans une solution de PBS 1x préparée en dissolvant une tablette

(Sigma-Aldrich) dans 200 mL d'eau désionisée. Il permet de limiter l'adsorption non spécifique des séquences non-complémentaires et complémentaires sur la surface de diamant. Les brins d'ADN cible non complémentaires et complémentaires sont décrits par les séquences respectives suivantes :

Séquence non complémentaire : 5'-Biotine-CGC-ATA-CCA-GGT-CGC-ATA-CCG-GTC-3'

Séquence complémentaire : 5'-Biotine-GGT-CTA-CCT-ACC-CGC-ACG-ATG-GTC-3'

Les deux séquences sont fonctionnalisées en bout de chaîne par de la biotine qui permettra l'immobilisation d'un marqueur fluorescent (SAPE) attaché à de la streptavidine (Sigma Aldrich) afin de valider le greffage de l'ADN sonde ainsi que l'hybridation des brins d'ADN complémentaires.

Contrôle du greffage des brins d'ADN sur une surface hydrogénée :

Afin de vérifier que les brins d'ADN sonde s'immobilisent bien sur des surfaces de diamant hydrogénées, dans les conditions de greffage décrites ci-dessus et que les brins d'ADN complémentaires cibles s'hybrident avec les brins d'ADN sonde, nous avons effectué des contrôles par imagerie de fluorescence. Pour cela, des brins d'ADN sonde ont été greffés sur une surface de diamant hydrogénée en utilisant une solution de tampon phosphate 0,2 M concentrée à 500 nM d'ADN sonde pendant une durée de 20 min. Ensuite, l'échantillon entier a été exposé à une solution d'ADN cible complémentaire concentrée à 250 nM pendant 15 min. A la fin de l'hybridation, les marqueurs fluorescents attachés à des molécules de streptavidine ont été accrochés aux terminaisons biotinilées des brins d'ADN cibles hybridés. La figure 5.2 présente l'image de fluorescence d'un échantillon après ces étapes.

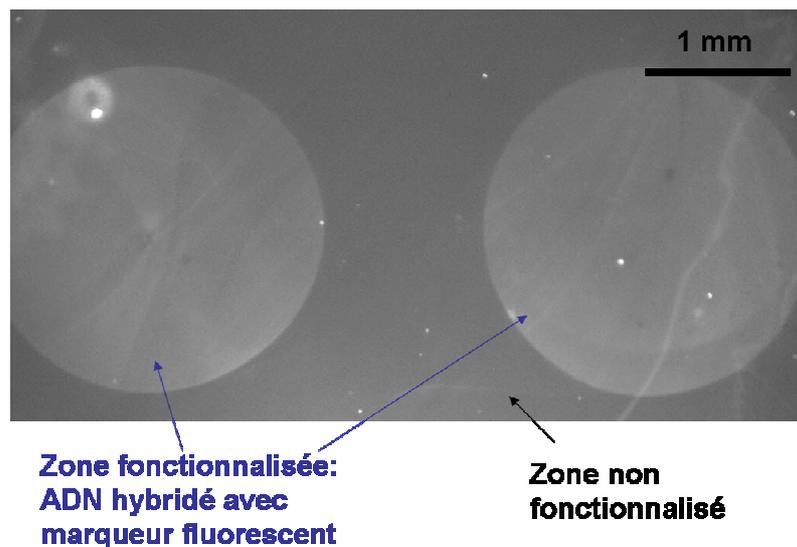


Figure 5.2 : Image de fluorescence d'une surface de diamant fonctionnalisée localement par des brins d'ADN

Nous pouvons vérifier ici que les zones de fluorescence se situent uniquement aux endroits où la surface de diamant a été exposée aux brins d'ADN sonde aminés. Cela nous permet donc de conclure sur la validité de cette méthode de greffage de séquences d'ADN sur des surfaces en diamant hydrogénées.

*Suivi de fréquence de résonance :*

La fréquence de résonance des poutres a été suivie en suivant un protocole analogue à celui qui a été décrit dans le chapitre 4 concernant le suivi de greffage des molécules d'acide amino-caproïque. Les fréquences de résonance ont été mesurées par vibrométrie laser à effet Doppler en utilisant le dispositif décrit dans le chapitre 3. Les poutres ont été placées dans une cellule liquide pouvant contenir 600 $\mu$ L de solution. Cette dernière a été montée sur une cellule piézoélectrique externe pour l'actionnement des structures de manière analogue au montage que nous avons décrit dans le chapitre 4.

Avant chaque étape, il a été nécessaire de s'assurer de la stabilité de la fréquence de résonance de la poutre, dans le milieu environnant, puisque nous n'avons pas procédé par mesures différentielles en utilisant une deuxième poutre non fonctionnalisée. En effet, cela aurait évité théoriquement l'étape de stabilisation de la ligne de base à condition que les deux poutres aient des dimensions et des terminaisons de surface identiques et qu'elles soient soumises au même environnement. Cependant, le montage actuel, ainsi que le procédé de greffage, ne permettait pas la fonctionnalisation localisée de l'ADN sonde sur une des deux poutres.

Pour s'assurer de la stabilité de la fréquence de résonance des poutres utilisées, plusieurs rinçages de la cellule liquide ont été effectués et entre chacun d'entre eux, l'évolution de la fréquence de résonance a été suivie sur une durée d'au moins dix minutes.

*5.3.a.ii Suivi de greffage de la séquence sonde*

Intéressons nous à l'évolution typique de fréquence de résonance d'une poutre en diamant préalablement hydrogénée, au cours du greffage des brins d'ADN sonde sur sa surface. Cette évolution est représentée sur la figure 5.3a dans le cas d'un greffage effectué en utilisant un tampon de greffage concentré à 500 nM d'ADN sonde. Contrairement à ce dont nous pouvions nous attendre et ce qui est reporté dans la littérature aussi bien en régime statique [Yang2008, Fritz2000, Boisen2009, Calleja2005, Marie2002] qu'en régime dynamique [Su2003, Kwon2008], nous observons ici une évolution non monotone. En effet, dans un premier temps, la fréquence de résonance de la poutre tend à augmenter pour ensuite décroître et atteindre des valeurs inférieures à sa valeur initiale. Après remplacement de la solution de greffage par une solution de tampon phosphate 0,2M sans molécules d'ADN sonde, nous observons que la valeur de la fréquence est supérieure à la valeur qu'elle avait atteinte à la fin du greffage mais toutefois inférieure à sa valeur initiale. Cela pourrait être lié à de la désorption de brins d'ADN non spécifiquement adsorbé à la surface de la poutre au cours du greffage.

Après un deuxième rinçage de la cellule, la fréquence de résonance varie moins significativement par rapport à sa valeur après le premier rinçage ce qui semble confirmer la stabilisation de la ligne de base.

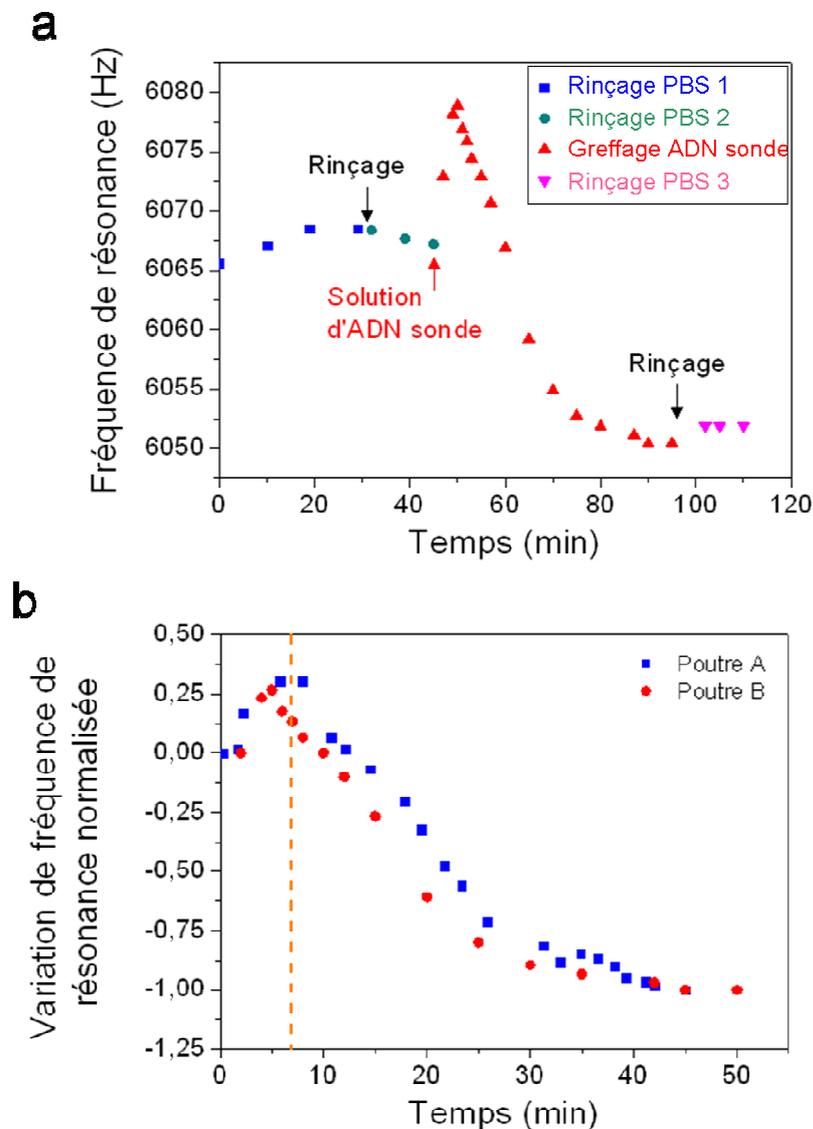


Figure 5.3 : a) Suivi de greffage en temps réel de molécules d'ADN sonde à la surface d'une poutre, b) comparaison de l'évolution normalisée de la fréquence de deux poutres dans des conditions de fonctionnalisation identiques

Afin de comparer la cinétique de l'évolution de la fréquence de résonance des deux poutres, nous avons représenté sur la figure 5.3b leur évolution normalisée en considérant que la pleine échelle est atteinte lorsque les fréquences de résonance se stabilisent. L'allure de la courbe de suivi de greffage observée sur la figure 5.3a semble reproductible car dans des conditions de greffage identique l'allure et la cinétique de l'évolution des fréquences de résonance est similaire (figure 5.3b). Cela tend à montrer que la phase d'augmentation de fréquence de résonance obtenue en début de greffage est significative et doit être considérée. Par ailleurs, des suivis de greffage ont été effectués sur différentes poutres et pour trois concentrations d'ADN sondes : 20 nM, 500 nM et 2  $\mu$ M. Les courbes de suivi de

greffages sont représentés sur la figure 5.4. Nous retrouvons pour chacune d'entre elles la même tendance d'évolution de la fréquence de résonance : une augmentation suivi d'une diminution. D'autre part, il semble que la cinétique des phases montante et descendante soit dépendante de la concentration d'ADN sonde dans la solution sonde : la cinétique augmente lorsque la concentration de molécules d'ADN augmente. Ceci semble donc suggérer que l'augmentation initiale de fréquence de résonance est bien liée au greffage des brins d'ADN sonde.

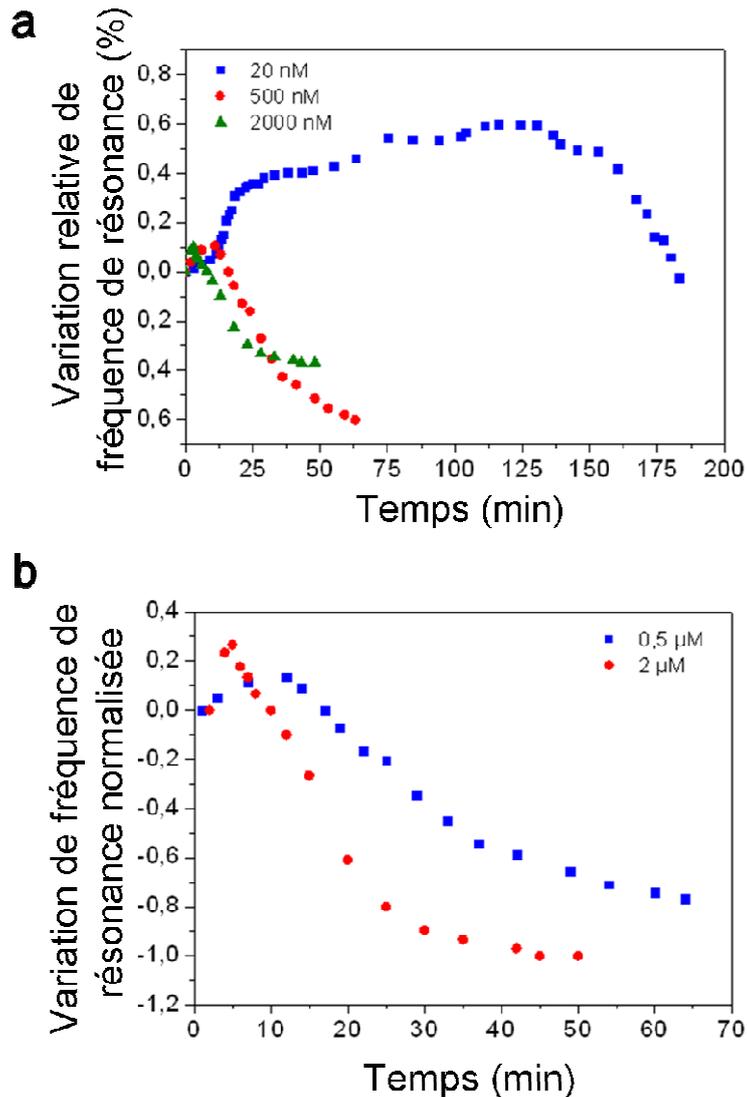


Figure 5.4 : a) Suivi de greffage d'ADN sonde pour différentes concentrations d'ADN sonde, b) comparaison de l'évolution normalisée de la fréquence de deux poutres pour deux concentrations d'ADN sonde

De telles variations de fréquence de résonance au cours de l'immobilisation de molécules d'ADN sur une poutre paraissent surprenantes puisqu'elles n'ont jamais été décrites dans la littérature, sur des micro-poutres résonantes. Su et al. et Kwong et al. ont greffé des molécules d'ADN terminées par des fonctions thiol sur des poutres résonantes possédant à leur surface une couche d'or. Dans les deux cas, des diminutions de fréquence de résonance pouvant être décrites par des isothermes de

Langmuir ont été obtenues [Su2003, Kwon2008]. Cependant, dans notre cas, la situation est différente puisque nous travaillons sur un matériau différent et un procédé de greffage nouveau, spécifique au diamant. D'autre part, du fait de leur procédé de fabrication, nos poutres possèdent une face beaucoup plus rugueuse que l'autre ce qui peut induire un différentiel de tension de surface entre les deux faces. Ces différences peuvent sans doute engendrer des comportements différents de ceux qui ont été reportés dans la littérature. Cependant, dans le chapitre 4, nous avons utilisé ce même procédé de greffage dans des conditions analogues et sur le même type de poutres pour suivre en temps réel l'immobilisation de molécules d'acide amino-caproïque par l'intermédiaire de l'évolution de leur fréquence de résonance des micro-poutres. Nous avons alors observé une augmentation de la fréquence de résonance des poutres pouvant être approchée par une fonction exponentielle croissante et non une augmentation suivie d'une diminution. Cependant, nous devons considérer le fait que l'acide amino-caproïque est une molécule relativement simple en comparaison de l'ADN puisque les interactions intermoléculaires qui intervenaient alors étaient clairement identifiées et corrélées avec la réponse des poutres. En revanche, dans le cas de l'ADN différents régimes d'interactions qui dépendent de différents paramètres : nombre de brin d'ADN immobilisés par unité de surface, longueur des séquences, salinité du milieu, pH, organisation spatiale des brins d'ADN. Nous pouvons alors émettre l'hypothèse que le changement de signe de variation du signal de la poutre soit lié à un changement de régime d'interactions, entre les brins d'ADN immobilisés à la surface des poutres et entre eux et les ions en solution puisque ces interactions (répulsions électrostatiques, forces de Van der Waals, forces d'hydratation...) sont dépendantes des distances intermoléculaires [Eom2007]. Au début du greffage, la densité de brins d'ADN immobilisés à la surface est faible et la surface du diamant est plutôt hydrophobe puisqu'elle est majoritairement hydrogénée. Au fur et à mesure que la densité de brins d'ADN immobilisés sur la surface augmente, la surface des poutres devient progressivement hydrophile puisque l'ADN est chargé négativement au niveau de ses sucres phosphates. Nous avons vu, dans le chapitre 4, dans le cas de l'acide amino-caproïque, qu'une augmentation de densité de charges à la surface des poutres contribuait à augmenter sa fréquence de résonance dans un tampon phosphate de concentration 0,2 M. L'augmentation initiale de fréquence de résonance observée dans le cas de l'ADN pourrait donc être, en partie liée à l'augmentation de la densité de charges des sucres phosphates de l'ADN.

La décroissance de fréquence de résonance s'amorçant au bout d'une certaine durée de greffage est plus complexe à interpréter. Cependant, elle semble liée aux mêmes phénomènes que ceux décrits dans de précédentes études [Kwon2008]. Par ailleurs, de l'adsorption non spécifique de molécules d'ADN sur la couche de d'ADN greffée pourrait être aussi à l'origine de la formation d'une couche plus compacte. Cette hypothèse peut être vraisemblable puisque de l'adsorption non spécifique d'ADN sur des poutres modifiant la cinétique de la réponse de poutre en régime statique a été décrite dans la littérature [Yang2008, Marie2002]. En régime statique, la cinétique de greffage est principalement suivie par l'intermédiaire de la variation du différentiel de contraintes surfacique intervenant entre les deux faces de la poutre. En régime dynamique, d'avantage de paramètres interviennent et peuvent potentiellement induire un changement de signe de variation de fréquence de résonance. Par exemple, lorsque la couche de molécules immobilisées devient compacte, certaines

études la décrivent comme une couche semi-continue possédant un module d'Young équivalent [Stachowiak2006]. Dans ce cas, l'élasticité de la poutre serait modifiée de manière significative et cela pourrait expliquer la décroissance de la fréquence de résonance observée à partir d'une certaine densité de greffage critique.

Nous avons discuté ici les différents facteurs qui pourraient expliquer la complexité de la réponse des poutres observée au cours du greffage de la séquence d'ADN sonde. La variation de fréquence de résonance est vraisemblablement liée à l'augmentation de la densité de charges à la surface qui augmente proportionnellement avec la densité d'ADN immobilisé, mais aussi aux différents régimes d'interactions qui peuvent exister entre les molécules d'ADN. Dans l'hypothèse où le changement de sens de variation de fréquence de résonance observé au cours du greffage est bien lié à un changement de régimes d'interactions entre les molécules d'ADN sondes immobilisés, il serait intéressant d'étudier, par la suite, la réponse des poutres fonctionnalisées à des expositions à des séquences d'ADN non complémentaire et complémentaires, respectivement, dans deux situations : (1) dans le cas où le greffage de l'ADN sonde est arrêté sur la phase d'augmentation de fréquence de résonance, c'est-à-dire en « début » de greffage et (2) dans le cas où le greffage de l'ADN sonde est arrêté sur la phase de diminution de fréquence de résonance, après la phase montante.

#### *5.3.a.iii Suivi de la réponse des poutres fonctionnalisées à des séquences d'ADN cibles*

Après fonctionnalisation de la surface des poutres en diamant, la solution de tampon phosphate 0,2 M utilisée pour le greffage à pH 9,9 est remplacée par une solution de PBS 1x (pH 7,2). En effet, travailler à pH 9,9 était essentiel pour permettre le greffage des séquences d'ADN sondes via leurs terminaisons amines primaires sur la surface hydrogénée de diamant. Cependant le pH du tampon phosphate utilisé pour le greffage des brins d'ADN sonde est trop élevé pour permettre l'hybridation des séquences complémentaires. Cette dernière est en général effectuée à pH neutre dans des solutions de PBS 1x.

Cependant, afin de limiter l'adsorption non spécifique des brins d'ADN sur la surface des poutres, l'exposition de la poutre à une séquence d'ADN du tampon d'hybridation, dont la composition a été décrite dans la partie 5.3.a.i a été mélangée avec les brins d'ADN dans la solution de PBS 1x. Le tampon d'hybridation, du fait de sa contribution, contribue à augmenter la viscosité et la densité du milieu par rapport à une simple solution de PBS 1X. Avant exposition des poutres aux solutions contenant les séquences d'ADN cible, il sera donc nécessaire de stabiliser la réponse des poutres dans du tampon d'hybridation sans brins d'ADN. L'étude de la spécificité de la réponse des poutres fonctionnalisées à des séquences d'ADN cibles a été effectué de la manière suivante : Après s'être assuré de la stabilité de la fréquence de résonance de la poutre dans du PBS pur, après plusieurs étapes de rinçage successives de la cellule liquide, la solution de PBS est remplacée par du tampon d'hybridation qui permet de bloquer les sites d'adsorption par des molécules d'ADN compétitrice courtes présentes en excès dans le tampon. Après stabilisation de la fréquence de résonance, la cellule

liquide est à nouveau rincée plusieurs fois par une solution de PBS pure et entre chaque rinçage, la fréquence de résonance de la poutre est mesurée afin de contrôler sa stabilité et sa variation par rapport aux étapes précédentes. Par la suite, chaque étape de suivi de réponse d'une poutre à une séquence d'ADN cible non-complémentaire ou complémentaire dans du tampon d'hybridation sera suivie par des étapes de rinçage de la cellule par une solution de PBS. Dans le PBS, la fréquence de résonance est mesurée systématiquement sur une durée d'au moins 10 minutes afin de vérifier sa stabilité. Cette procédure nous permettra de comparer la valeur de la fréquence de résonance des poutres dans le PBS pur entre les différentes étapes comme il est illustré sur la figure 5.5.

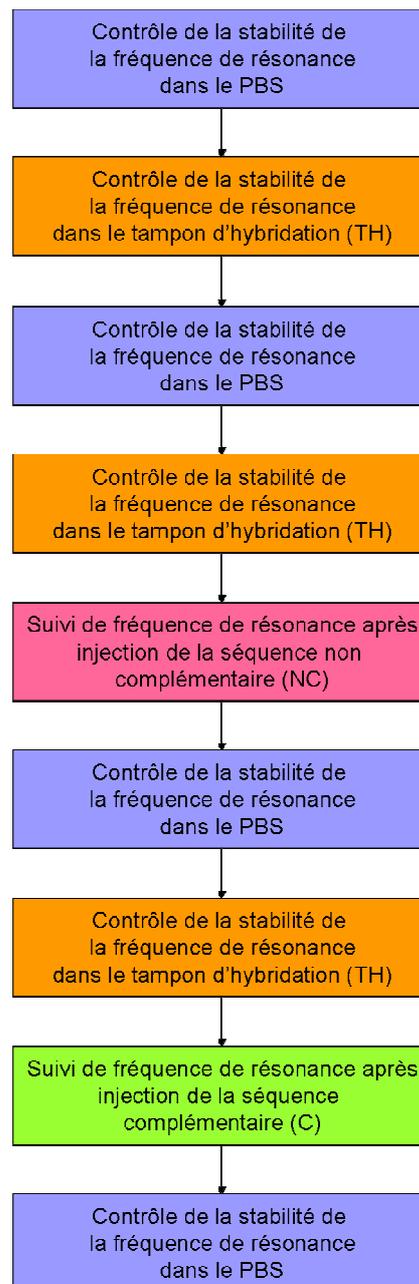


Figure 5.5: Illustration des étapes du protocole de mesure

Réponse d'une poutre lorsque le greffage de l'ADN sonde est arrêté sur une phase montante de la fréquence de résonance :

Considérons tout d'abord la situation d'une poutre dont le greffage d'ADN sonde a été arrêté sur une phase de variation positive de fréquence de résonance. Nous avons vu précédemment que pour des concentrations d'ADN sonde supérieure à 500nM la cinétique de la phase d'augmentation de fréquence au cours du greffage était rapide et s'échelonne, typiquement sur une durée inférieure 10 minutes. Afin de s'assurer de bien contrôler l'arrêt du greffage sur une phase montante de la fréquence de résonance, nous avons choisi de diminuer la concentration d'ADN sonde à 30nM. Comme nous l'avons vu sur la figure 5.4a, la cinétique de greffage, à cette concentration est significativement plus lente, ce qui nous permet d'avoir une marge confortable pour arrêter le greffage sur une phase montante de la fréquence de résonance. Dans cette situation, nous avons fonctionnalisé nos poutres en diamant sur une durée de 25 minutes. Comme le montre la figure 5.4a, après 25 minutes de greffage, l'évolution de la fréquence de résonance de la poutre est toujours sur une phase montante.

La figure 5.6a présente l'évolution de la fréquence de résonance d'une poutre greffée dans les conditions décrites ci-dessus, dans une solution de PBS pure, après chaque étape succédant sa fonctionnalisation. Nous pouvons voir sur cette figure, qu'entre trois rinçages successifs de la cellule par une solution de PBS pure, directement après fonctionnalisation, la fréquence de résonance de la poutre est relativement stable. En effet, la variation observée entre les cycles de rinçage est inférieure à 5 Hz. Après ce contrôle de stabilité de la fréquence de résonance dans la solution de PBS, la poutre a été exposée à un tampon d'hybridation pendant une durée de 20 minutes. Après cette étape, la cellule a été rincée dix fois par une solution de PBS pure. Malgré ces étapes de rinçages successifs, la fréquence de résonance de la poutre reste inférieure à son niveau initial avant l'exposition au tampon d'hybridation. Cette diminution permanente de la fréquence de résonance par rapport sa valeur d'origine, après fonctionnalisation, semble donc suggérer que des espèces du tampon d'hybridation se sont adsorbés sur les sites d'adsorption non spécifiques de la poutre. Cette dernière a ensuite été exposée successivement à des solutions de tampon d'hybridation contenant la séquence d'ADN non complémentaire et à la séquence d'ADN complémentaire, respectivement, en respectant la procédure décrite quelques lignes plus haut et décrite par la figure 5.5. Suivant ce protocole, la cellule a été rincée par une solution de PBS à la fin du suivi de chacune de ces deux étapes afin de mesurer et de contrôler la stabilité de la fréquence de résonance de la poutre. L'évolution de la fréquence de résonance au cours du temps durant chacune de ces deux étapes est présentée sur la figure 5.6b. Elle montre que la fréquence de résonance ne varie pas significativement lorsque la poutre est mise en contact avec la séquence d'ADN non complémentaire. En effet, la variation, qui n'a lieu essentiellement que durant les cinq premières minutes de l'exposition, se situe ici seulement autour de -5 Hz. A l'inverse, lorsque la poutre est exposée à la séquence d'ADN complémentaire, nous observons une augmentation significative de la fréquence de résonance qui intervient toutefois après un temps de latence d'environ 5 minutes. La variation de fréquence de résonance est de l'ordre de

+25Hz. L'évolution semble se stabiliser après une durée d'environ 15 minutes. Après rinçage de la cellule par une solution de PBS succédant l'étape d'exposition de la poutre à la séquence d'ADN non complémentaire, nous observons que la fréquence de résonance de la poutre a augmenté de 5,3 Hz par rapport à sa valeur d'avant exposition. Pourtant, durant la phase suivie d'évolution de la fréquence de résonance, sa valeur avait plutôt tendance à diminuer (-5 Hz). Une des hypothèses envisagée, pouvant expliquer la variation positive de fréquence de résonance, après rinçage de la cellule liquide par une solution de PBS est qu'une partie des espèces non spécifiquement adsorbés à la surface de la poutre se désorbe au cours du rinçage. Après cinq rinçages successifs, la stabilité de la fréquence de résonance a pu être vérifiée. En revanche, après l'exposition de la poutre à la séquence d'ADN complémentaire et plusieurs rinçages de la cellule par une solution de PBS, nous pouvons voir que la fréquence de la poutre a augmenté de manière significative (+18,5Hz) par rapport à sa valeur d'avant exposition à la séquence non-complémentaire (étape TH sur la figure 5.6a). L'augmentation de fréquence de résonance observée après rinçage de l'échantillon est donc cohérente avec la variation de fréquence de résonance observée au cours de son suivi effectuée au cours de l'exposition de la poutre à la séquence complémentaire. Au cours du suivi, nous pouvons noter que la fréquence de résonance se stabilise au bout d'une durée d'environ 15min.

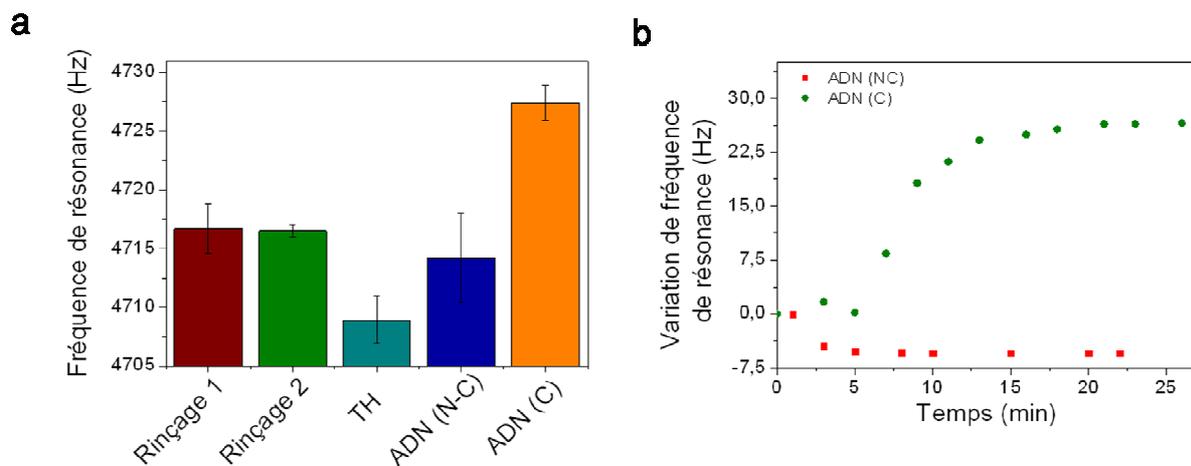


Figure 5.6 : a) Fréquence de résonance d'une poutre mesurée dans une solution de PBS entre chaque étape, b) Comparaison de l'évolution de la réponse d'une poutre à la séquence d'ADN non complémentaire (rouge) et à la séquence d'ADN complémentaire (vert)

Nous avons observé dans cette situation, une réponse spécifique d'une poutre, en temps réel lorsque cette dernière était exposée à des séquences d'ADN cibles. Dans cette situation, le greffage de la poutre a été arrêté sur une phase montante de sa fréquence de résonance. Sa réponse à une séquence d'ADN cible complémentaire s'est traduite par une augmentation de sa fréquence de résonance. Le tableau 5.2 résume les valeurs de variation de fréquence de résonance observées ici par suivi en temps et par comparaison après rinçage dans des solutions de PBS.

Tableau 5.2: Résumé des variations de fréquence de résonance mesurées lors de l'exposition d'une poutre fonctionnalisée par de l'ADN sonde 30nM à des séquences cibles non complémentaires et complémentaires

	Fréquence de résonance initiale (Hz)	Suivi en temps réel		Comparaison après rinçages PBS
		$\Delta f$ (Hz)	Durée de stabilisation (min)	$\Delta f$ (Hz)
Séquence non complémentaire	4683,6	-5,4	5	5,3
Séquence complémentaire	4689,5	26,6	15	18,5

Réponse d'une poutre lorsque le greffage de l'ADN sonde est arrêté sur une phase descendante de la fréquence de résonance :

Dans cette situation, le greffage des poutres a été arrêté sur une phase descendante. Pour cela, les poutres ont été fonctionnalisées par une solution d'ADN sonde concentrée à 2 $\mu$ M pendant une durée de 6 minutes. Dans ces conditions, le greffage est arrêté sur une phase descendante comme nous pouvons le voir sur la figure 5.3.

Après greffage, un protocole identique à celui de la situation précédente a été suivi : les étapes de suivies de fréquence de résonance dans les solutions de tampon d'hybridation sont suivi d'une étape de rinçage puis de mesure de fréquence de résonance dans une solution de PBS pure.

La figure 5.7a présente l'évolution du suivi de la fréquence de résonance d'une poutre fonctionnalisée suivant la manière décrite quelque ligne plus haut, dans une solution de PBS à la suite des différentes étapes : eux remplacements successifs de solution de PBS, exposition de la poutre au tampon d'hybridation sans ADN, exposition de la poutre à la séquence non complémentaire et exposition de la poutre à la séquence complémentaire. Sur cette figure, nous pouvons voir que la fréquence de résonance de la poutre fonctionnalisée est stable après plusieurs rinçages successifs de la cellule par une solution de PBS. En effet, la variation est encore inférieure à 5Hz. Après exposition de la poutre au tampon d'hybridation pendant une durée de 20 minutes et rinçage de la cellule par une solution de PBS, sa fréquence de résonance devient inférieure à sa valeur initiale. Cela est cohérent avec la variation qui a été observée dans la situation précédente à la même étape. Après exposition de la poutre à la séquence non complémentaire, nous observons que la fréquence de résonance, après rinçage de la cellule par du PBS ne varie pas significativement par rapport à l'étape précédente. Cela semble indiquer un faible taux d'adsorption non spécifique de l'ADN non complémentaire sur la surface de la poutre. En revanche, une diminution conséquente de la fréquence de résonance de 22Hz est observée après exposition de la poutre à la séquence complémentaire puis rinçage de la cellule par une solution de PBS. La figure 5.7b présente l'évolution de la fréquence de résonance de deux poutres en diamant fonctionnalisées suivant les mêmes conditions, lorsque ces dernières sont exposées à la

séquence d'ADN non complémentaire et à la séquence d'ADN complémentaire, respectivement. Nous pouvons voir que la réponse des deux poutres aux deux séquences d'ADN suivent une tendance très similaire. D'autre part, leur réponse à la séquence non complémentaire ne paraît pas significative puisqu'elle est inférieure à 5Hz. Par contre, nous observons une décroissance de leur fréquence de résonance importante (-35 Hz) lorsqu'elles sont exposées à la séquence d'ADN complémentaire.

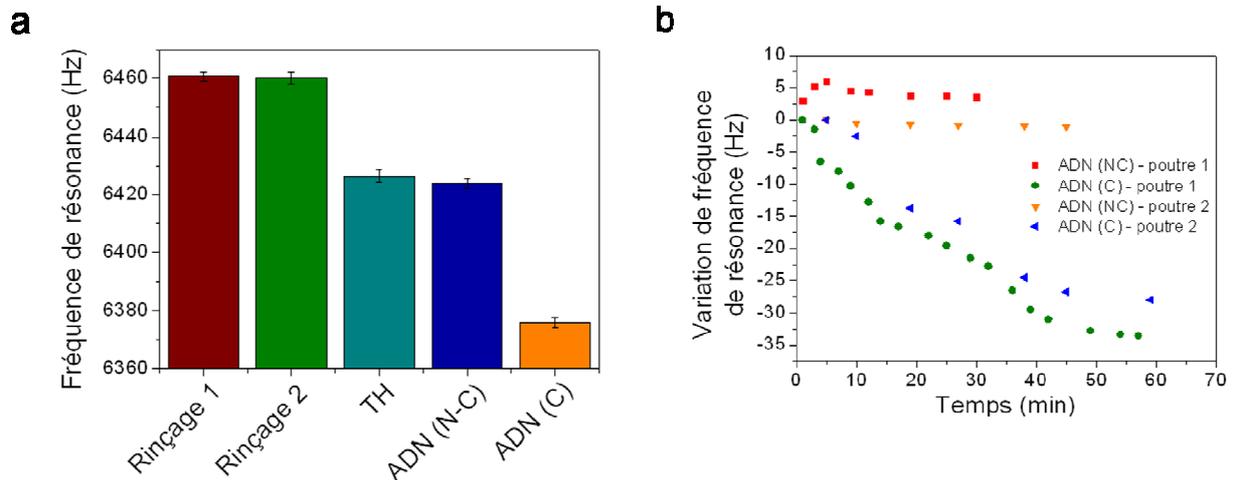


Figure 5.7: a) Fréquence de résonance d'une poutre mesurée dans une solution de PBS entre chaque étape, b) Comparaison de l'évolution de la réponse d'une poutre à la séquence d'ADN non complémentaire (rouge) et à la séquence d'ADN complémentaire (vert)

Nous avons mis en évidence ici que la réponse de poutres fonctionnalisées par de l'ADN sonde suivant la méthode décrite dans la partie 5.4.a était dépendante des conditions de greffage.

### 5.3.b Détection de séquences d'ADN sur des surfaces de poutres dopées au bore

Nous avons décrit dans le chapitre 2, la fabrication de micro-poutres en diamant de deuxième génération intégrant des électrodes en diamant dopé au bore sur leur surface. Ces dernières peuvent être utilisées pour fonctionnaliser la poutre localement et pour permettre de coupler la méthode de détection à base de micro-poutres résonantes avec des méthodes électrochimiques. Les raisons expliquant la conception de tels transducteurs ont été commentées dans le chapitre 2. Dans cette étude ces micro-poutres n'ont pu être fabriquées et caractérisées à temps pour pouvoir être utilisées pour ces applications. A la place des poutres de première génération, recouvertes d'une couche de diamant dopé au bore de 500 nm d'épaisseur ont été utilisées. Ces dernières permettront de valider la méthode de couplage de détection à base de micro-poutres résonantes et électrochimiques ainsi que la fonctionnalisation des poutres par méthode électrochimique. Leur fonctionnalisation a été effectuée en utilisant le procédé de fonctionnalisation par méthode électrochimique utilisée et validée par l'équipe de C. Nebel [Nebel2007]. Le choix de cette technique de fonctionnalisation a été motivé par le fait que cette méthode a déjà été validée et qu'un programme d'échange international existait alors entre nos deux équipes (programme SAKURA 18722RM).

Dans un premier temps, nous ferons un bref rappel du protocole utilisé. Le succès de la fonctionnalisation des poutres par l'ADN sonde sera validé à partir des réponses électrochimiques de la couche de diamant dopé (poutre) ainsi que par imagerie de fluorescence. Cette dernière technique permettra de contrôler l'homogénéité de la fonctionnalisation sur toute la surface de l'électrode. Ceci ne peut être obtenu par les seules analyses électrochimiques. Enfin, nous commenterons la réponse électrochimique et fréquentielle des poutres fonctionnalisées suite à une dénaturation des molécules d'ADN.

### 5.3.b.i Protocole utilisé

#### Préparation des poutres avant la fonctionnalisation de leur surface :

Les poutres en diamant utilisées sont contenues sur des puces de première génération préalablement découpées et décrites dans le chapitre 2. Ces dernières consistent en deux poutres identiques possédant des pistes en platine. Afin de retirer tous résidus de résine de photolithographie éventuels, les poutres ont été plongées dans un mélange  $H_2SO_4$  98%: $H_2O_2$  33% (5:1). Ensuite, les puces contenant les poutres ont été collées sur un substrat de silicium de diamètre de 2 pouces à l'aide d'un scotch carbone afin de permettre l'ensemencement de nano-particules de diamant sur leur surface par tournette. L'objectif de cette étape est de recouvrir les pistes en platine de ces poutres par des nano-particules de diamant afin qu'après croissance, la couche de diamant dopé les recouvre totalement. La couche de diamant dopée au bore a été synthétisée dans le réacteur BAOBAB et dans les conditions décrites dans le chapitre 2. Cette couche, recouvrant l'intégralité des puces, permettra leur fonctionnalisation par voie électrochimique. La préparation des poutres est illustré par le schéma présenté sur la figure 5.8.

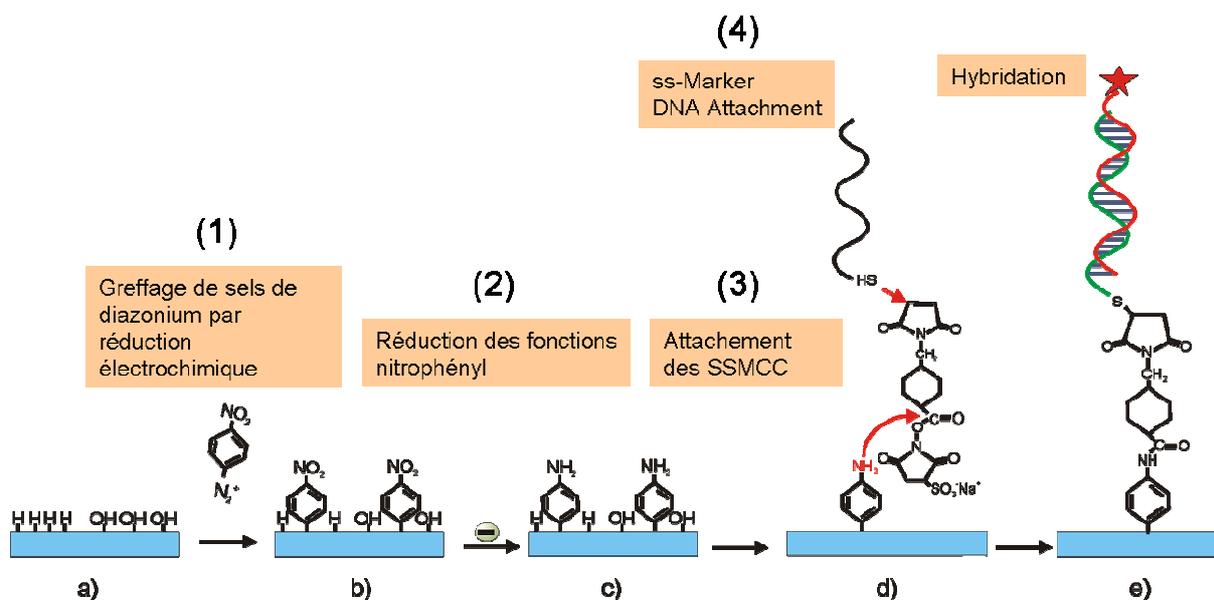


Figure 5.8: Schéma de principe de fonctionnalisation de poutres en diamant dopé au bore par méthode électrochimique [Nebel2007]

Protocoles de fonctionnalisation de la surface de diamant dopé au bore des poutres :

La surface des micro-poutres préparées suivant la méthode décrite quelques lignes plus haut a été fonctionnalisée par des séquences d'ADN sonde suivant la méthode électrochimique en 4 étapes décrite par l'équipe de C. Nebel [Nebel2007]. Elle est basée sur le greffage et la réduction électrochimique de sel de diazonium. Les opérations électrochimiques ont été réalisées en utilisant un montage à trois électrodes connectées à un potentiostat Autolab PGSTAT12. L'électrode de travail, la contre-électrode et l'électrode de référence étaient constituées par la puce dont la surface est en diamant dopé au bore, un fil de platine et une électrode Ag/AgCl (0,01M), respectivement. Dans cette partie, l'ADN sonde et l'ADN cible complémentaire utilisées sont décrits par les séquences suivantes :

Séquence des brins d'ADN sondes :



Séquence des brins d'ADN cibles :



Etape 1 : Greffage des sels de diazonium

La solution de greffage a été préparée en dissolvant 2,37 mg de sel de diazonium (4-nitrobenzène diazonium tétrafluoroborate, Sigma Aldrich) avec 329,3 mg de sel de tétrafluoroborate de tetrabutylammonium, utilisé comme sel de fond, dans 10 mL d'acétonitrile. Dans ces conditions la solution est concentrée à 1mM en sel de diazonium et à 100mM en sels de fond. Les sels de diazonium ont ensuite été greffés en effectuant cinq cycles de voltamétrie cyclique de +0,5 V à -0,1 V par rapport au potentiel de l'électrode de référence (Ag/AgCl), à une vitesse de balayage de 200 mV.s<sup>-1</sup>. Cette étape a été réalisée sous atmosphère contrôlée d'azote. Après immobilisation des sels de diazonium, la puce est rincée dans des bains successifs d'acétone et d'acétonitrile puis séché sous flux d'azote.

Etape 2 : Réduction électrochimique des terminaisons nitrophényles

Les terminaisons nitrophényles présentes sur les diazonium immobilisés à la surface du diamant dopé au bore sont ensuite réduites électrochimiquement en aminophényles par voltamétrie cyclique en effectuant cinq cycles de +1,3V à -0,8V par rapport au potentiel de l'électrode de référence (Ag/AgCl), à une vitesse de balayage de 200 mV.s<sup>-1</sup>. L'électrolyte utilisé est une solution de chlorure de potassium concentrée à 0,1M dissout dans un mélange eau:éthanol (9:1). L'échantillon est ensuite rincé dans de l'eau désionisée puis séché sous flux d'azote.

### Etape 3 : Immobilisation des molécules organiques de liaison

Les molécules de liaisons utilisées pour cette méthode de greffage sont des SSMCC (Sulpho-Succinimidyl 4-(N-Maleimidomethyl) Cyclohexane-1-Carbonate). Elles permettront, en quatrième étape, l'accroche de molécules d'ADN sonde possédant une terminaison thiol. Ces molécules de liaisons ont été immobilisées chimiquement sur les terminaisons aminophényles immobilisés sur la surface des échantillons. La solution de SSMCC a été préparée en dissolvant 3 mg de SSMCC dans 2,3 mL d'un tampon de triéthanolamine (TEA) concentré à 0,1M et ajusté à pH 7 par quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Les puces ont été plongées dans cette solution pendant 30 minutes pour permettre l'immobilisation des SSMCC puis elles ont été successivement rincées dans un tampon de TEA 0,1M pur à pH 7 et dans de l'eau désionisée.

### Etape 4 : Immobilisation des molécules d'ADN sondes

Les molécules d'ADN sondes utilisées sont terminées par des fonctions thiols qui permettent leur immobilisation sur les molécules de liaison SSMCC. Pour cela une goutte d'environ 4 $\mu$ L d'une solution d'ADN concentrée à 100  $\mu$ M dans du tampon de TEA à pH 7 a été déposée sur les poutres pendant une durée de 2 heures.

#### 5.3.b.ii Greffage de la séquence sonde

La figure 5.9 présente les courbes des 5 cycles de voltamétrie cyclique correspondant à l'immobilisation des sels de diazonium à la surface d'une puce. Après le cycle 1, nous observons que le pic situé en dessous de -0,2V par rapport au potentiel de repos tant à décroître de manière très significative après le premier cycle.

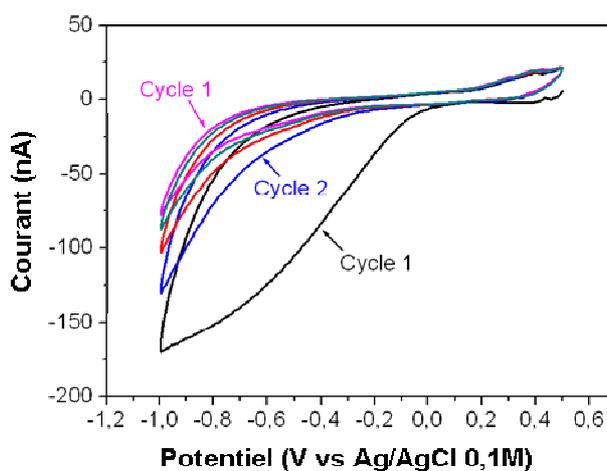


Figure 5.9: Courbes de voltamétrie cyclique de l'étape d'immobilisation de sels de diazonium à la surface d'une puce

Cette observation montre que la majorité des transferts électroniques générés au cours de la réaction de greffage des sels de diazonium sur le diamant dopé au bore ont lieu au cours du premier

cycle autour de  $-0,2\text{V}$ . Cela suggère qu'à la fin du premier cycle, le taux de couverture des sels de diazonium sur la surface du diamant est proche du taux de couverture maximal pouvant être atteint. Cette observation est cohérente avec les résultats de Nebel et al. [Nebel2007].

Les cycles de réduction électrochimiques des fonctions nitrophényles présentes sur les molécules de diazonium immobilisées à la surface de la puce sont présentés sur la figure 5.10. Nous pouvons voir ici que le pic situé entre  $-0,8\text{ V}$  et  $-1,3\text{ V}$  par rapport au potentiel de repos sur le premier cycle, sevient insignifiant après le premier cycle. Ce pic correspond bien à la réduction électrochimique des fonctions nitrophényles en fonction aminophényles qui permettront l'accroche des molécules SSMCC, comme il a été décrit par Nebel et al [Nebel2007]. Cela confirme donc, d'une part, que les sels de diazonium ont bien été greffés sur la surface de l'échantillon au cours de la première étape et d'autre part, qu'après le premier cycle, la majorité des fonctions nitrophényles ont été réduites.

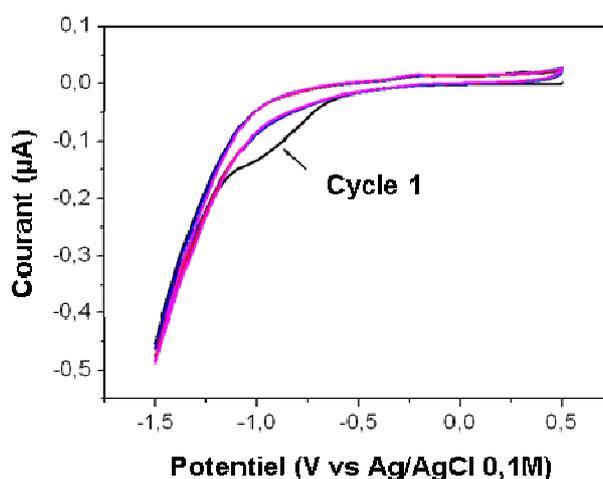


Figure 5.10: Courbes de voltamétrie cyclique de l'étape de réduction des terminaisons  $-\text{NO}_2$  des molécules de diazonium immobilisées en terminaisons  $-\text{NH}_2$ .

Les figures 5.9 et 5.10 montrent donc que les fonctions chimiques permettant la fonctionnalisation des poutres par les brins d'ADN sonde ont bien été greffées sur leur surface. Cependant, elles ne permettent pas de conclure sur l'uniformité de la densité de molécules greffées sur l'ensemble de l'échantillon caractérisé, en particulier, sur la surface des poutres. Pour s'assurer de la fonctionnalisation des poutres, un contrôle a été effectué par imagerie de fluorescence. Après l'accroche des molécules SSMCC sur les fonctions amino-phényl, les brins d'ADN sonde ont été immobilisés via leur terminaison thiol sur la partie de la puce contenant une des deux poutres. Les échantillons ont ensuite été exposés aux brins d'ADN cibles complémentaires dont l'extrémité est fonctionnalisée par un marqueur fluorescent, le FITC. L'échantillon a été caractérisé par imagerie de fluorescence après plusieurs rinçages successifs dans des bains de TEA.

La figure 5.11 présente l'image de fluorescence d'un échantillon dont une des deux poutres a été fonctionnalisée. Cette figure montre que le contraste est très significatif entre la poutre fonctionnalisée (poutre de mesure) et la poutre vierge (poutre de référence).

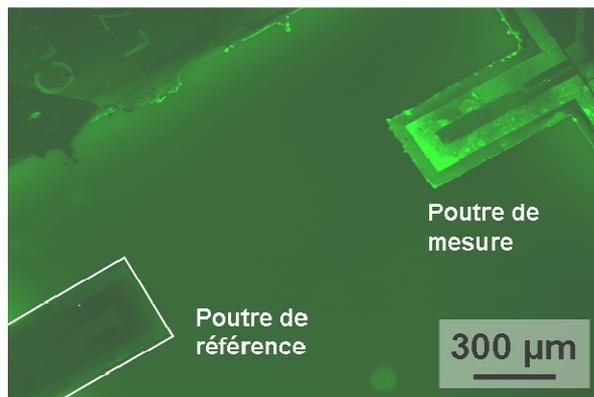


Figure 5.11 : Image de fluorescence d'une puce fonctionnalisée localement sur une poutre

Cette caractérisation permet donc de confirmer la fonctionnalisation localisée de l'échantillon par les brins d'ADN sonde sur une partie de l'échantillon et en particulier sur une des deux poutres. Cette dernière pourra donc être utilisée par la suite en tant que poutre de mesure dont la variation de fréquence de résonance sera comparée à celle de la poutre non fonctionnalisée (référence). Comparons maintenant la réponse électrochimique d'un échantillon fonctionnalisé à la réponse dynamique des poutres lors de la dénaturation des brins d'ADN hybridés.

### 5.3.b.iii Réponses

La figure 5.12 présente les caractérisations électrochimiques de l'échantillon caractérisé précédemment par imagerie de fluorescence avant et après dénaturation des séquences d'ADN dans une solution de soude.

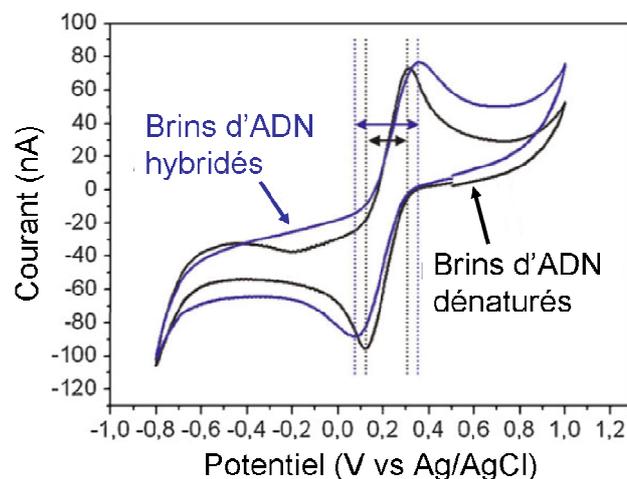


Figure 5.12: Comparaison des réponses électrochimiques, dans une solution de KCl 0,1M contenant 0,5mM de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ , d'une puce fonctionnalisée avant et après dénaturation des brins d'ADN hybridés par voltamétrie cyclique

Ces caractérisation ont été effectuées dans des solutions de KCl : KNO<sub>3</sub> 0,1M contenant les espèces électroactives Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> et Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> à 0,5mM. Les cycles de voltamétrie effectués après dénaturation montrent une diminution de l'écartement entre les pics d'oxydation du Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> et de réduction du Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> par rapport aux cycles effectuée avant. Cela traduit une amélioration de la réactivité de l'électrode.

Nous avons donc vu par comparaison des caractérisations électrochimique de la surface du diamant dopé au bore que la dénaturation des brins d'ADN greffés se traduisait par une diminution de la résistance de transfert de charge de l'électrode. Ce comportement est cohérent avec les résultats d'études antérieures qui attribuaient l'augmentation de la résistance de transfert de charge d'une électrode en diamant après hybridation à une augmentation des forces de répulsions électrostatiques qui limitaient la diffusion des espèces Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> vers la surface de l'électrode. L'augmentation des forces de répulsions électrostatique est engendrée par la réduction de l'espace entre deux molécules d'ADN et l'augmentation des charges négatives présentes sur les sucres phosphates des brins d'ADN. Ainsi, après dénaturation, il est donc cohérent d'observer le comportement inverse : une diminution de la résistance de transfert de charge. Dans le cas présent, bien que la variation de réactivité de l'électrode soit suffisamment élevée pour être détectée, nous pouvons noter, cependant, qu'elle pourrait être plus importante si l'intégralité de la surface de l'échantillon était fonctionnalisée par l'ADN sonde. En effet seul une partie de l'échantillon a été fonctionnalisé pour permettre une détection différentielle en utilisant les micro-poutres en diamant. Considérons maintenant les réponses de ces dernières à la dénaturation des brins d'ADN hybridés.

Le tableau 5.3 présente les valeurs des fréquences de résonance de la poutre de mesure et de la poutre de référence, respectivement, mesurée avant dénaturation dans une solution de PBS 1x, préparée en dissolvant une tablette (Sigma-Aldrich) dans 200mL d'eau désionisée.

Tableau 5.3: Valeur de la fréquence de résonance dans une solution de PBS de la poutre de référence et de la poutre de mesure après hybridation de la poutre de mesure

Fréquence de résonance de la poutre de référence (Hz)	Fréquence de résonance de la poutre de mesure (Hz)
3121	2948

La figure 5.13 compare la variation relative de la fréquence de résonance, dans une solution de PBS 1x, des deux poutres entre avant et après dénaturation. L'étape de dénaturation a été effectuée dans une solution de soude concentrée à 100mM.

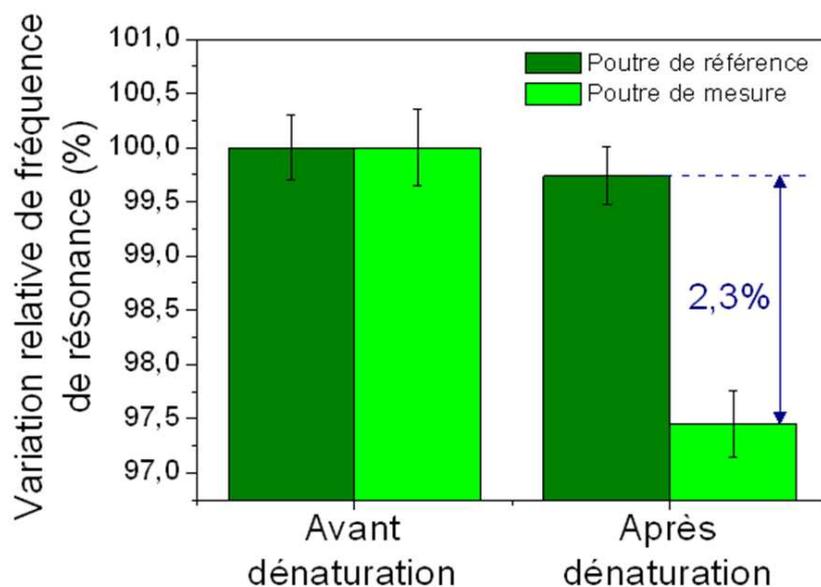


Figure 5.13: Comparaison de la variation relative de fréquence de résonance entre la poutre de mesure et la poutre de référence après dénaturation de brins d'ADN

Nous pouvons voir ici une diminution significative de la fréquence de résonance de la poutre de mesure après dénaturation des brins d'ADN (-3,55% de sa valeur initiale). Inversement, la fréquence de résonance de la poutre de référence est restée quasiment stable après dénaturation de l'ADN, par rapport à sa valeur initiale (-0,26% de sa valeur initiale). En mesure différentielle, cela revient à une différence de variation de fréquence de résonance entre les deux poutres de -2,3%, soit -67,8Hz. Cette étude montre donc la possibilité de faire de la bio-détection par mesures différentielles sur deux poutres identiques, ou plus. Ceci permet de s'affranchir d'étapes de stabilisation des fréquences de résonance dans le milieu où la mesure est effectuée. Par ailleurs, la méthode de greffage utilisée ici permet de localiser la fonctionnalisation sur des zones de diamant conducteur. Par la suite il serait intéressant d'utiliser des poutres de génération 2 décrites dans le chapitre 2 pour de la détection de séquences d'ADN en temps réel et en mesures différentielles. En effet, ces puces possèdent deux poutres de 400 $\mu$ m de longueur avec électrodes en diamant intégrées. Il s'agirait alors de fonctionnaliser les deux poutres, successivement, avec des séquences d'ADN sonde différentes.

## 5.4 Conclusion du chapitre 5

A travers ce chapitre, nous avons montré la possibilité de détecter de manière spécifique et en temps réel des séquences d'ADN en utilisant des micro-poutres résonantes en diamant polycristallin. Nous avons mis en évidence dans ce chapitre que la réponse des micro-poutres étaient dépendantes des conditions de greffage des brins d'ADN sondes. En particulier, le sens de variation de la fréquence de résonance d'une poutre fonctionnalisée, exposée à une séquence d'ADN cible dépend du temps de fonctionnalisation et de la concentration d'ADN sonde utilisée. Cela met en évidence l'influence des interactions intermoléculaires entre les brins d'ADN et entre ces derniers et les ions en solution, qui dépendent de la compacité de la couche d'ADN sonde immobilisée. Ainsi à faible densité, les brins d'ADN sont éloignés entre eux et deux nombreux sites hydrogénés restent disponibles pour

l'immobilisation de molécules aminées. Dans cette situation, nous avons émis l'hypothèse que la diminution de l'hydrophobicité engendrée par l'augmentation de charges négatives, provenant des sucres phosphates des brins d'ADN, à la surface de la poutre était importante était en grande partie responsable de l'augmentation de fréquence de résonance. Lorsque la couche d'ADN sonde devient dense à la surface de la poutre, d'autres régimes d'interactions (répulsions électrostatiques, encombrement stérique) interviennent et contribuent à faire décroître la fréquence de résonance de la poutre, comme décrit dans certaines études. En dépit de ces différences de comportement, la détection spécifique et en temps réel, de séquences d'ADN de 24 bases, a pu être effectuée dans chaque cas. Par ailleurs, nous avons aussi étudié la possibilité de coupler la détection à base de poutres résonante avec de la détection électrochimique en fonctionnalisant localement des poutres en diamant dopé au bore par greffage électrochimique de séquences d'ADN sonde. De plus, en utilisant deux poutres, la dénaturation de brins d'ADN a pu être détectée par mesure différentielle. Par la méthode de greffage d'ADN par voie électrochimique en utilisant des sels de diazonium, nous avons obtenu une variation de fréquence de résonance de -67,8 Hz après dénaturation de brins hybridés. Par greffage direct de brins d'ADN sonde sur des surfaces de diamant hydrogéné, nous avons obtenus des variations de fréquence comprises entre 10 et 30 Hz. Une telle différence peut s'expliquer par le fait que les séquences d'ADN ne sont pas identiques, d'une part, mais surtout que l'état de la surface des poutres n'est pas le même. Dans un cas l'ADN sonde est directement greffé sur la surface des poutres alors que dans l'autre l'ADN sonde est greffé sur des couches de molécules d'accroches (Sel de diazonium et SSMCC). Cette différence renforce donc les observations et les hypothèses décrites dans le chapitre 4 selon lesquelles la sensibilité des micropoutres résonantes est fortement gouvernée par leur état de surface et les interactions intermoléculaires en milieu liquide.



## **Conclusion générale**

Ces travaux de thèse ont porté initialement sur la réalisation de micro-poutres en diamant destinées à des applications de transduction bio-chimique. En effet, nous avons vu, dans le chapitre 1, que le diamant possède des propriétés physiques et chimiques exceptionnelles. Cela suggère qu'il pouvait être avantageusement utilisé pour de telles applications.

Au cours de ces travaux, nous avons dans un premier temps mis en place des procédés de micro-structuration du diamant qui ont abouti à la réalisation de différentes générations de micro-poutres en diamant. Ces procédés permettent d'éviter des étapes de gravure fastidieuses du diamant tout en restant compatibles avec des techniques classiques de salle blanche. Ils sont basés sur la croissance directe de motifs en diamant au fond de moules en silicium micro-structurés par gravure DRIE. Deux approches ont été développées pour l'obtention de ces motifs en diamant. La première consiste à générer, de manière sélective, de la nucléation par BEN au fond des moules. Pour cela, la sélectivité doit être assurée en déposant une couche de matériau diélectrique sur les zones où la nucléation doit être évitée. Des premiers essais ont ainsi été réalisés en utilisant une couche d'oxyde de silicium. Cependant, ces essais ont révélé une très faible sélectivité de nucléation entre l'oxyde de silicium et le silicium (environ 8). Une meilleure sélectivité a été plus tard obtenue en remplaçant cette couche d'oxyde par une couche de nitrure de silicium déposée par LPCVD. La deuxième approche développée consiste quant à elle à déposer puis à graver sélectivement des nano-particules de diamant à la surface d'un substrat de silicium micro-structuré. Les nano-particules de diamant sont gravées sélectivement sous un plasma riche en oxygène, en utilisant un masque d'aluminium. Cette dernière approche a été utilisée, par la suite, de manière préférentielle pour la réalisation de micro-leviers pour plusieurs raisons : d'une part parce qu'elle présente une meilleure reproductibilité que l'approche par BEN sélectif, et d'autre part parce qu'elle permet la réalisation des structures en diamant sur des substrats 4 pouces. Cela rend alors la méthode plus compatible avec les procédés de salle blanche de l'ESIEE. En revanche, les structures réalisées par cette deuxième approche ont présenté des excroissances de diamant sur leur contour dans le cas où leur croissance était effectuée dans des moules de silicium. Cela est causé par la croissance de particules de diamant non gravées sur les parois des moules. Par conséquent, cet artéfact limite la réalisation de poutres épaisses bien définies.

Par ailleurs, nous avons aussi développé un procédé de reprise de croissance sélective de diamant. Cette approche est basée sur le masquage localisé de zones où la croissance doit être évitée. Au cours de cette étude, nous avons déterminé qu'un empilement de couches d'oxyde de silicium et de chrome était adéquat pour les applications visées. Ces dernières concernent l'intégration de jauges piézorésistives et d'électrodes en diamant conducteur sur des poutres en diamant intrinsèque ou la croissance localisée de couche de passivation en diamant intrinsèque sur du diamant conducteur. L'utilisation de jauges piézorésistives en diamant permet de contourner les difficultés inhérentes aux dépôts d'autres matériaux piézorésistifs sur diamant. Par exemple, le procédé de dopage de jauges en polysilicium risquerait d'endommager le film en diamant et l'utilisation de jauges en polymère ou en

DLC rendrait les structures vulnérables à des traitements chimiques corrosifs et des expositions à des plasmas hydrogène. Leurs caractérisations à des taux de dopage élevés ( $>10^{20}$  atomes de bore/cm<sup>3</sup>) ont permis d'extraire des facteurs de jauges compris entre 2 et 14. En synthétisant des jauges en diamant à des niveaux de dopages inférieurs à la transition de comportement métallique du diamant, les données de la littérature ([Boiko1997]) suggèrent qu'il serait possible d'obtenir des facteurs de jauge plus élevés.

Les caractérisations mécaniques des structures en diamant ont permis de vérifier la cohérence des mesures de leur fréquence de résonance et de leur facteur de qualité par rapport aux prédictions théoriques. Cela nous a d'ailleurs permis de mettre en évidence la supériorité de leurs propriétés de résonance par rapport à celles de structures en silicium de géométries équivalentes. Ensuite, à partir des mesures de fréquence de résonance de poutres de différentes longueurs, les modules d'Young de films en diamant de différentes cristallinités ont pu être extraits. Nous avons ainsi pu ainsi vérifier et corréler la dépendance du module d'Young de films en diamant polycristallin avec leur rapport  $sp^2/sp^3$ . Ce dernier a été déterminé par analyse Raman. La dépendance du module d'Young avec le rapport  $sp^2/sp^3$  se traduit par sa décroissance lorsque ce rapport augmente. D'autre part, l'influence de la densité de puissance utilisée au cours de la synthèse de films en diamant sur leur qualité cristalline a pu être constatée. Ainsi, dans un réacteur à haute densité de puissance (THOR ou SEKI) nous avons mis en évidence une meilleure qualité cristalline et donc un meilleur module d'Young que dans un réacteur à plus faible densité de puissance (DIADEME), à taux de méthane équivalents. Dans le réacteur THOR et dans les conditions de synthèse des structures MEMS, un module d'Young de l'ordre de 1100 GPa a été mesuré. Cette valeur est proche du module d'Young du diamant monocristallin (1200 GPa). Cela suggère que les poutres réalisées dans ces conditions ont des propriétés mécaniques proches de celles qu'auraient des poutres en diamant monocristallin.

En parallèle, nous avons déterminé dans le chapitre 3 l'influence des pistes métalliques déposées sur le contour des structures en vue d'un actionnement par force de Laplace. Leur présence contribue à diminuer la fréquence de résonance d'une poutre en diamant. Toutefois, en utilisant des poutres en diamant significativement plus épaisses que les pistes, il est possible de rendre leur influence négligeable. Cependant, nous avons mis en évidence qu'un compromis devait être fait entre l'optimisation des propriétés de résonance des poutres, l'efficacité de leur actionnement et des contraintes sur la dissipation de chaleur par effet Joule dans les pistes. En effet, des fortes épaisseurs de diamant rendraient les poutres trop rigides pour un actionnement efficace en utilisant des forces raisonnables (quelques nN à quelques centaines de nN) et des pistes trop fines seraient trop résistives et engendreraient une dissipation de chaleur par effet Joule importante. Par exemple, des épaisseurs de diamant et de pistes de 10  $\mu$ m et 400 nm, respectivement, permettraient de conserver 90% de la valeur de la fréquence de résonance d'une poutre en diamant sans piste tout en gardant une efficacité d'actionnement raisonnable. Dans notre cas, cependant, la croissance de structures aussi épaisses est difficile à obtenir avec le procédé de fabrication utilisé, pour les raisons évoquées dans le paragraphe précédent. En pratique, nous avons typiquement utilisé des poutres d'épaisseur de diamant comprise entre 1 et 2  $\mu$ m et des pistes en platine de 400 nm. Dans ce cas, la fréquence de résonance de ces

poutres correspond à environ 75% de la valeur de la fréquence de résonance de poutres en diamant sans pistes.

Dans le chapitre 4, nous nous sommes intéressés à la sensibilité des micro-poutres en diamant réalisées. Tout d'abord, nous avons mis en évidence que leur sensibilité massique était de l'ordre de plusieurs dizaines de  $\text{Hz}\cdot\text{ng}^{-1}$  à pression atmosphérique, dans le cas de poutres de longueurs comprises entre 200  $\mu\text{m}$  et 600  $\mu\text{m}$ . Avec cette gamme de sensibilité, la variation de fréquence de résonance induite par une variation de masse dans le cas de l'immobilisation d'une monocouche d'analytes sur la surface des poutres serait de l'ordre de quelques Hz, typiquement. Cela reste faible mais mesurable. En revanche, en milieu aqueux, nous avons déterminé que la sensibilité massique était significativement plus faible que dans l'air. En effet, nous l'avons évaluée à quelques dixièmes de  $\text{Hz}\cdot\text{ng}^{-1}$ , en fonction des dimensions des structures. Ainsi, en milieu liquide, la sensibilité massique n'est pas satisfaisante pour la détection d'espèces chimiques. En revanche, nous avons vu qu'une variation de masse volumique du milieu pouvait engendrer des variations de fréquence de résonance significatives. Nous avons ainsi évalué la sensibilité de micro-poutres en diamant à une variation de masse volumique à quelques  $\text{Hz}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{m}^3$  (typiquement 3  $\text{Hz}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{m}^3$  pour les poutres caractérisées). Cela montre l'intérêt d'effectuer des blancs dans les tampons utilisés avant les étapes de suivi de greffage. Il est ainsi impératif que les blancs et les suivis de greffage soient réalisés dans les mêmes tampons pour que la masse volumique reste constante.

Par la suite, nous avons cherché à déterminer l'influence des interactions intermoléculaires à la surface des poutres en diamant sur leur fréquence de résonance. En fonctionnalisant des micro-poutres en diamant avec des fonctions acide carboxylique nous avons pu corrélérer la variation de fréquence de résonance de ces poutres, en effectuant des cycles de pH, avec la protonation/déprotonation de ces terminaisons. Par ailleurs, nous avons aussi mis en évidence qu'une diminution de l'hydrophobicité de la surface des poutres contribuait à augmenter leur fréquence de résonance de 20 à 30 Hz. Un changement d'hydrophobicité d'une poutre en diamant hydrogénée (très hydrophobe) induite par l'immobilisation de molécules d'intérêt peut donc être exploité pour leur détection. Par exemple, le greffage de molécules chargées sur une surface hydrogénée fortement hydrophobe rendra cette dernière hydrophile. La présence de charges négatives sur la surface d'une poutre sera susceptible d'interagir avec les ions du tampon en attirant les cations et en repoussant les anions, de manière électrostatique. Cela pourrait induire une variation de la fonction hydrodynamique appliquée à la poutre.

Les micro-leviers résonants en diamant apparaissent donc très prometteurs pour des applications de détection bio-chimique. En effet, nous avons pu démontrer que des séquences d'ADN pouvaient être détectées de manière spécifique et en temps réel en utilisant des micro-leviers en diamant opérant en régime dynamique. D'autre part, nous avons mis en évidence au cours de cette étude que la réponse de poutres en diamant résonantes à des séquences d'ADN dépendait des conditions de greffage des brins d'ADN sonde. D'ailleurs, l'immobilisation de ces derniers se traduit par une variation de fréquence de résonance de la poutre atypique. Elle subit, en début de greffage, une phase

d'augmentation significative qui est suivie à partir d'une certaine durée dépendante de la concentration de brins d'ADN sonde, d'une phase décroissante. Cette dernière tend à se stabiliser par la suite. La phase d'augmentation a été attribuée à une variation d'hydrophobicité de la surface des poutres lorsque les premiers brins d'ADN s'immobilisent sur sa surface. Ces derniers possèdent des charges négatives qui contribuent à rendre la surface plus hydrophile. Cet effet n'a pas été décrit dans la littérature, sans doute parce que typiquement, le greffage d'ADN sonde est effectué sur des surfaces d'or par l'intermédiaire de fonctions thiol et donc sur des surfaces plutôt hydrophiles. Cette hypothèse resterait à vérifier par des expériences complémentaires. Au fur et à mesure que la densité des brins d'ADN sonde devient plus importante d'autres régimes d'interactions intermoléculaires peuvent intervenir et induire une diminution de la fréquence de résonance de la poutre comme décrit dans la littérature [Kwon2008]. Par ailleurs, en fonction de la durée du greffage de l'ADN sonde, nous avons observé un changement de signe de la réponse des poutres en diamant fonctionnalisées exposées à des brins d'ADN cibles. En effet, lorsque le greffage de l'ADN sonde était arrêté sur une phase montante de la fréquence de résonance, alors les poutres fonctionnalisées répondaient spécifiquement à une séquence d'ADN cible par une augmentation de fréquence de résonance. Dans le cas contraire, elles répondaient par une diminution de leur fréquence de résonance. Dans la première situation, nous pouvons supposer que la densité de brins d'ADN sonde est suffisamment faible pour que la réponse des poutres à l'hybridation soit gouvernée, en grande partie, par une variation d'hydrophobicité de leur surface induite par l'augmentation des charges négatives en provenance des brins d'ADN cibles hybridés. Dans la deuxième situation, où la densité de brins d'ADN greffés est plus élevée, la réponse de la poutre semble plus liée à des interactions entre les brins d'ADN, tels que des relâchements de contraintes d'encombrement stérique au cours de l'hybridation. Dans ce cas, une diminution de la fréquence de résonance des poutres a été observée en cohérence avec ce qui a été décrit dans la littérature.

En parallèle à ces études, deux méthodes d'actionnement des micro-poutres ont été caractérisées dans ces travaux. Une des méthodes exploite les forces de Laplace et permet d'actionner les structures à partir de pistes métalliques intégrées sur leur surface en y injectant un courant alternatif tandis qu'un champ magnétique permanent est appliqué. En appliquant un champ magnétique de quelques Gauss et en injectant un courant d'amplitude de quelques dizaines de mA, la force d'actionnement induite est de l'ordre de quelques nN. Cette force est suffisante pour induire les oscillations des poutres à leur fréquence de résonance à des amplitudes comprises entre quelques nm et quelques centaines de nm, en fonction de leurs dimensions. Cependant, nous avons mis en évidence la nécessité de réduire le courant d'actionnement car ce dernier contribuait vraisemblablement à un échauffement des structures par dissipation de chaleur par effet Joule. Il en résultait une dépendance de la fréquence de résonance des poutres avec la puissance électrique injectée. L'utilisation d'un champ magnétique dix fois plus intense (typiquement 50 Gauss) permettrait de réduire le courant d'actionnement par dix et donc de limiter de manière efficace leur échauffement (puissance dissipée divisée par 100). La deuxième méthode d'actionnement testée est basée sur l'utilisation d'une cellule piézoélectrique externe qui permet l'actionnement des poutres essentiellement par onde acoustique. Cette configuration d'actionnement s'est avérée aussi efficace et présente même quelques avantages par rapport à

l'actionnement par force de Laplace : l'intégration de pistes d'actionnements sur les poutres n'est finalement plus nécessaire. D'autre part, cette méthode n'induit pas d'échauffement des structures par dissipation de puissance par effet Joule et est moins consommatrice d'énergie. Enfin elle permet l'actionnement de plusieurs poutres à la fois. Par contre, à partir d'une certaine amplitude de tension d'actionnement, nous avons observé que les poutres pouvaient être soumises à des effets de non linéarités mécaniques.

En résumé, nous avons décrit dans un premier temps, des procédés de micro-structurations permettant la croissance sélective et directe de motifs en diamant. Ces approches ont permis d'éviter toute phase de gravure sélective et de polissage mécanique de films en diamant. Ces techniques ont abouti, dans ces travaux, à la réalisation de micro-poutres en diamant utilisées pour la transduction bio-chimique. Par ailleurs, la possibilité de pouvoir faire croître du diamant de manière sélective sur une autre surface de diamant a permis l'intégration de fonctionnalités sur ces structures, telles que des jauges piézorésistives. En plus des applications typiquement MEMS, ces procédés de micro-structuration ont ouvert la possibilité de réaliser d'autres objets en se basant sur ces techniques de salle blanche. Par exemple, en parallèle à ces travaux, nous avons fabriqué des électrodes et des réseaux de microélectrodes (MEA : Micro-Electrodes Array), en utilisant ces approches de micro-structuration du diamant. Leur réalisation s'inscrivait dans le cadre d'un projet ANR (MEDINAS-ANR-07-TECSAN-014) dont l'objectif était principalement de montrer la possibilité d'utiliser des réseaux de MEAs en diamant dopé au bore pour l'interfaçage avec des cellules rétinienne et des réseaux de neurones déficients.

Toutefois, la réalisation de structures épaisses et bien résolues à la fois reste peu envisageable par ce procédé de fabrication. En effet, la croissance latérale des motifs en diamant au cours de la synthèse dégrade leur résolution. Cette dernière est ainsi d'autant plus mauvaise que l'épaisseur de la couche est élevée. La croissance du diamant dans des moules de silicium envisagée dans cette étude n'a pas résolu ce problème puisqu'il s'est avéré difficile de retirer les particules de diamant redéposées sur les parois des moules, résultant en quelques ex-croissances de diamant le long des motifs. Cependant, cette approche a montré qu'après gravure du silicium, la croissance du diamant avait bien épousé la géométrie du moule. Par la suite, une approche similaire pourrait être explorée en réalisant un moule après la phase de nano-seeding. De cette manière, il n'y aurait pas de nano-particules de diamant le long des parois des moules. L'exploitation de ce procédé pourrait permettre d'envisager d'utiliser le diamant pour d'avantages d'applications. Par exemple, elle rendrait possible la réalisation de micro-canaux en diamant, de structures MEMS 3D ou encore l'encapsulation de MEMS dans une coque en diamant. Par ailleurs, nous pourrions aussi réaliser par cette approche sans gravure, un grand nombre de structures MEMS plus complexes en s'inspirant des développements réalisés en technologie silicium.

D'autre part, des travaux visant à optimiser l'hétéroépitaxie du diamant sur des films d'iridium préalablement déposés sur des substrats de silicium, sont en cours au laboratoire LCD. Cette approche permettrait l'élaboration de films en diamant peu rugueux, avec peu de joints de grains et dont les

propriétés physiques seraient très proches de celles du diamant monocristallin. Ces couches en diamant pourraient donc s'avérer être très intéressantes pour la réalisation de futures MEMS en diamant. L'idée serait d'effectuer directement des croissances sélectives de films de diamant hétéroépitaxiés sur des surfaces d'iridium. Des résonateurs MEMS ayant un facteur de qualité extrêmement élevé dans le vide pourraient alors être réalisés. La grande résistance du diamant à la fracture permettrait aussi d'ouvrir la voie à des applications de capteurs inertiels robustes pour l'industrie aéronautique et spatiale, par exemple, ou des capteurs de pression pouvant opérer dans des milieux très corrosifs.

Cette étude nous a aussi permis de montrer que des micro-poutres en diamant résonantes pouvaient être utilisées en milieu liquide pour des applications de détection bio-chimique. Nous avons en effet montré leur sensibilité à des changements d'état de surface induits par l'immobilisation d'espèces chargées telles que des molécules d'acide amino-caproïque ou d'intérêt biologiques, telles que l'ADN. L'utilisation de telles structures a permis de détecter de manière spécifique, en temps réel et sans marqueurs, le greffage et l'hybridation de séquences d'ADN de 24 bases. Cette étude pourrait être approfondie, par la suite, en étudiant la limite de détection de ces micro-leviers résonants ainsi que la spécificité de la détection en fonction du nombre de bases non complémentaires d'une séquence de brins d'ADN cibles. Par ailleurs il serait intéressant de répéter ces expériences en augmentant progressivement la longueur des brins d'ADN. Il pourrait être aussi envisagé, par la suite, d'utiliser ces poutres pour la détection d'autres espèces telles que des enzymes, des protéines ou même des cellules.

Nous avons décrit la fabrication de micro-poutres en diamant intégrant des électrodes en diamant dopé au bore sur leur surface. Cette fonctionnalité pourrait par la suite permettre de coupler la méthode de détection exploitant la fréquence de résonance des poutres avec des procédés électrochimiques. Ces électrodes intégrées sur les poutres pourraient permettre d'étudier l'évolution de la fréquence de résonance de micro-poutres en diamant en fonction du potentiel appliqué et de leur état de surface. On disposerait alors d'une méthode supplémentaire pour comprendre l'influence de changements d'état de surface et d'interactions entre la surface de diamant et les ions en solution sur la fréquence de résonance des poutres.

D'autre part, la présence d'une électrode intégrée sur une poutre permettrait d'envisager un schéma de détection qui serait basé sur la mesure de la fréquence de résonance de la poutre à différents potentiels appliqués à l'électrode. Le principe serait de détecter une variation de la réponse de la poutre à des balayages de potentiel qui varierait en fonction de son état de surface. Par exemple, ce principe de détection pourrait être appliqué dans le cas de l'ADN qui est chargée négativement, ainsi qu'à d'autres espèces. La variation du potentiel de l'électrode sur la poutre contribuerait ainsi à faire varier la force hydrodynamique appliquée à la poutre, mais aussi l'organisation des brins d'ADN immobilisés à sa surface.

L'intégration d'électrodes en diamant sur les poutres pourrait par ailleurs permettre la fonctionnalisation de poutres par méthode électrochimique de manière localisée (électro-greffage, électro-polymérisation, etc.). Ceci a été démontré par exemple au cours de cette thèse dans le cas de l'ADN. Cette méthode pourrait faciliter en particulier la fonctionnalisation individuelle de micro-poutres disposées en réseaux pour des applications multi-capteurs.

Dans cette étude nous nous étions limité à l'utilisation de micro-poutres en diamant en milieu liquide pour faire de la détection bio-chimique. Cependant, par la suite, des réseaux de poutres résonantes pourraient être utilisés dans l'air pour des applications de « nez artificiel ». Les applications de tels systèmes sont multiples et concernent essentiellement des domaines liés à la sécurité dans des lieux publics ou des zones industrielles. Ils peuvent inclure la détection d'agents pathogènes, de gaz de combat, de gaz polluants dans l'air. Dans cette optique, un projet européen (SNIFFER) a démarré récemment.

Pour de telles applications, il serait avantageux de disposer d'un système d'acquisition portable permettant la lecture de la réponse de micro-poutres en parallèle. Dans cette thèse, nous avons développé un premier prototype de carte électronique qui permet de lire les oscillations d'une poutre à partir de jauges de contraintes piézorésistives. Initialement, notre système devait permettre l'auto-actionnement des micro-poutres en diamant, par force de Laplace en contre-réactionnant leurs oscillations. Cependant plusieurs facteurs ont rendu délicat l'auto-actionnement des structures et nous ont amené à changer d'approche :

- Le rapport signal sur bruit (S/B) était insuffisamment élevé (typiquement 4). Ce dernier pourrait toutefois être amélioré en optimisant les conditions d'élaboration de jauges en diamant dopé au bore pour avoir un meilleur facteur de jauge. Par ailleurs, le remplacement des amplificateurs bas bruit actuels ( $9 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ ) par des amplificateurs à plus faible niveau de bruit ( $1 \text{ à } 2 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ ) permettrait d'améliorer aussi le rapport (S/B).
- Un couplage résistif par le diamant interférait avec le signal utile. L'utilisation d'une couche diélectrique ( $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) permettrait sans doute de régler ce problème.

Une approche basée sur la détection du maximum d'amplitude de l'enveloppe des oscillations d'une poutre excitée par cellule piézoélectrique externe, en effectuant un balayage en fréquence autour du pic de résonance de la poutre serait plus universel et permettrait plus facilement l'interfaçage de plusieurs poutres en parallèle. Nous avons pu montrer qu'avec notre prototype de carte électronique cette approche était viable et pourrait être améliorée par les suggestions évoquées quelques lignes plus haut. Typiquement, un microcontrôleur et une carte FPGA pourraient être utilisés pour synthétiser le balayage en fréquence de manière synchrone avec la détection du pic de résonance de la poutre.

## *Conclusion générale*

Au final, au cours de cette étude, nous avons donc développé des procédés de micro-structuration du diamant qui ont et pourront par la suite être exploités pour de nombreuses applications. Elles concernent bien sur l'élaboration de MEMS en diamant mais aussi la réalisation d'autres dispositifs comme par exemple les MEAs en diamant pour des applications d'interfaçage avec des tissus vivants. Nous avons en particulier montré, dans cette étude que des micro-poutres en diamant polycristallin avaient d'excellentes propriétés de résonance et pouvaient être avantageusement utilisées pour des applications de détection bio-chimique en milieu liquide. Cela permettra par la suite d'envisager la détection d'autres espèces pour diverses applications en milieu liquide ou dans l'air. Concrètement, ces travaux seront directement utilisés dans deux nouveaux projets européens (SNIFFER et NEUROCARE) et un projet ITS-ITMO (IMPLANT).

## Bibliographie

- [Adamschik2001] Adamschik, M. Müller, R. Gluche, P. Flöter, A. Limmer, W. Sauer, R.; Kohn, E. *Diamond and Related Materials* **2001**, *10*, 1670-1675.
- [Adiga2009] Adiga, V. P. Sumant, a V. Suresh, S. Gudeman, C. Auciello, O. Carlisle, J. a; Carpick, R. W. *Proceedings of SPIE* **2009**, *7318*, 1-9.
- [Adiga2009\_bis] Adiga, V. P. Sumant, a V. Suresh, S. Gudeman, C. Auciello, O. Carlisle, J. a; Carpick, R. W. *Proceedings of SPIE* **2009**, *731818*, 731818-731818-9.
- [Agnès2009] C. Agnès, “Synthèse et caractérisation de  $\mu$ ms ultraminces de diamant polycristallin pour les applications Silicon-On-Diamond”, *Thèse*, université Pierre et Marie Curie-Paris VI, **2011**.
- [Agnès2010] Agnès, C. Ruffinatto, S. Delbarre, E. Roget, A. Arnault, J.-C. Omnès, F.; Maillet P. *Materials Science and Engineering* **2010**, *16*, 012001.
- [Ahmad2010] Ahmad, R. K. Parada, A. C. Hudziak, S. Chaudhary, A.; Jackman, R. B. *Applied Physics Letters* **2010**, *97*, 093103.
- [Ahn2001] Ahn, Y. Guckel, H; Zook, J. D. *J. Micromech. Microeng* **2001**, *11*, 70-80
- [Alekssov2004] Alekssov, A *Diamond and Related Materials* **2004**, *13*, 233-240.
- [Alvarez2010] Alvarez, M.; Lechuga, L. M. *The Analyst* **2010**, *135*, 827-36.
- [Ando2002] Ando, Y. Nishibayashi, Y. Kobashi, K. Hirao, T.; Oura, K. *Diamond and Related Materials* **2002**, *11*, 824-827.
- [Arnault2007] Arnault, J. Saada, S. Delclos, S. Intiso, L. Tranchant, N. Polini, R.; Bergonzo, P. *Diamond and Related Materials* **2007**, *16*, 690-694.
- [Aslam1992] Aslam, M. Taher, I. Masood, A. Tamor, M. A.; Potter, T. J. *Applied Physics Letters* **1992**, *60*, 2923-2925.
- [Auciello2004] Auciello, O. Birrell, J. Carlisle, J. a; Gerbi, J. E. Xiao, X. Peng, B.; Espinosa, H. D. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2004**, *16*, R539-R552.
- [Baldwin2006] Baldwin, J. Zalalutdinov, M. Feygelson, T. Pate, B. Butler, J.; Houston, B. *Diamond and Related Materials* **2006**, *15*, 2061-2067.
- [Ballutaud2008] Ballutaud, D. Jomard, F. Kociniewski, T. Rzepka, E. Girard, H.; Saada, S. *Diamond and Related Materials* **2008**, *17*, 451.
- [Barrat2009] S. Barrat, “Le diamant polycristallin,” communication, Perpignan, **2009**.
- [Basso2008] Basso, M. Paoletti, P. Tiribilli, B.; Vassalli, M. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 475501.
- [Battiston2001] Battiston, F. Ramseyer, J.-P. Lang, H. P. Baller, M. K. Gerber, C. Gimzewski, J. K. Meyer, E.; Grüntherodt, H.-J. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2001**, *77*, 122-131.

- [Bea2003] Bea, J. H. Ono, T.; Esashi, M. *Applied Physics Letters* **2003**, 82, 814.
- [Bello2000] Bello, I. Fung, M. K. Zhang, W. J. Lai, K. H. Wang, Y. M. Zhou, Z. F. Yu, R. K. W. Lee, C. S.; Lee, S. T. *Thin Solid Films* **2000**, 368, 222-226.
- [Berger1997] Berger, R. *Science* **1997**, 276, 2021-2024.
- [Bergonzo2001] Bergonzo, P. Brambilla, A. Tromson, D. Mer, C. Guizard, B.; Foulon, F. *Diamond and Related Materials* **2001**, 10, 631-638.
- [Bienk1993] Bienk, E. J.; Eskildsen, S. S. *Diamond and Related Materials* **1993**, 2, 432-437.
- [Biswal2006] Biswal, S. L. Raorane, D. Chaiken, A. Birecki, H. Majumdar, A.; Berkeley, U. C. *Analytical chemistry* **2006**, 78, 7104-7109.
- [Boiko1997] Boiko, Y. Gonon, P. Praver, S.; Jamieson, D. N. *Materials Science* **1997**, 46, 112- 114.
- [Boisen2009] Boisen, A.; Thundat, T. *Materialstoday* **2009**, 12, 32-38.
- [Borst1996] Borst, T. H.; Weis, O. *physica status solidi A*, **1996**, 154, 423.
- [Bouvier2005] Bouvier, P. Delabouglise, D. Denoyelle, a; Marcus, B. Mermoux, M.; Petit, J.-P. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2005**, 8, E57.
- [Britton2000] Britton, C. Jones, R. Oden, P. Hu, Z. Warmack, R. Smith, S. Bryan, W.; Rochelle, J. *Ultramicroscopy* **2000**, 82, 17-21.
- [Bundy1955] Bundy, F. P. Hall, H. T. Strong, H. M.; Wentforf, R. H. *Nature*, **1955**, 51, 176.
- [Butler2002] Butler, J. E. Hsu, D. S. Y.; Nguyen, T.-C. *Technical Digest. MEMS 2002 IEEE International Conference. Fifteenth IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (Cat. No.02CH37266)* **2002**, 657-660.
- [Butler2003] Butler, J. E. *Electrochemical Society Interface* **2003**, 22-26.
- [Calleja2005] Calleja, M. Nordström, M. Alvarez, M. Tamayo, J. Lechuga, L. M.; Boisen, a *Ultramicroscopy* **2005**, 105, 215-22.
- [Campbell2007] Campbell, G. a; Uknalis, J. Tu, S.-I.; Mutharasan, R. *Biosensors & bioelectronics* **2007**, 22, 1296-302.
- [Chan2001] Chan, S. Li, Y. Rothberg, L. J. Miller, B. L.; Fauchet, P. M. *Materials Science and Engineering: C* **2001**, 15, 277-282.
- [Chen1995] Chen, G. Y. Thundat, T. Wachter, E. A.; Warmack, R. J. *J. Appl. Phys.* **1995**, 77.
- [Chen1997] Chen, Y.H. Hu, C.T.; Lin,I.N. *Journal of Applied Physics* **1997**, 36, 6900.
- [Chen2011] Chen, C. Tzeng, Y. Kohn, E. Wang, C.-H.; Mao, J.-K. *Diamond and Related Materials* **2011**, 20, 546-550.

- [Cherian2002] Cherian, S.; Thundat, T. *Applied Physics Letters* **2002**, *80*, 2219-2221.
- [Chevallier2010] Chevallier, E., Scorsone, E. Girard, H., Pichot, V., Spitzer, D.; Bergonzo, P. *Sensors & Actuators: B. Chemical* **2010**, *151*, 191-197.
- [Chiang2001] Chiang, M. J.; Hon, M. H. *Diamond and Related Materials*, **2001**, *10*, 1470-1476.
- [Conti1973] Conti, F. Morten, B. Nobili, C.; Taroni A. *Physica Status Solidia: Applied Research* **1973**, *17*, K29-K31.
- [Dankerl2009] Dankerl, M. Eick, S. Hofmann, B. Hauf, M. Ingebrandt, S. Offenhäusser, A. Stutzmann, M.; Garrido, J. a *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 2915-2923.
- [Davidson1990] Davidson, J. L. Ramesham, R. ; Ellis, C. J. *Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 3206.
- [Davis1966] Davis, M. M.; Paabo, M. *The Journal of Organic Chemistry* **1966**, *31*, 1804-1810.
- [Deguchi1996] Deguchi, M. Hase, N. Kitabatake, M. Kotera, H. Shima, S.; Sakakima, H. *Diamond Films and Technology* **1996**, *6*, pp. 77-85.
- [Deguchi1997] Deguchi, M. Hase, N. Kitabatake, M. Kotera, H. Shima, S.; Kitagawa, M. *Diamond and Related Materials* **1997**, *6*, 367-373.
- [Delabouglise2003] Delabouglise, D. Marcus, B. Mermoux, M. Bouvier, P. Chane-Tune, J. Petit, J.-P. Mailley, P.; Livache, T. *Chemical communications (Cambridge, England)* **2003**, *1*, 2698-9.
- [DeMartini2008] DeMartini, B. E. Rhoads, J. F. Zielke, M. a; Owen, K. G. Shaw, S. W.; Turner, K. L. *Applied Physics Letters* **2008**, *93*, 054102.
- [Demuyneck1997] Demuyneck, L. Arnault, J. C. Speisser, C. Polini, R. Lenormand, F. *Diamond and Related Materials*, **1997**, *6*, 235-239.
- [Dennig1992] Dennig, P. A. Shiomi, H. Stevenson D. A.; Johnson, N. M. *Thin Solid Films*, **1992**, *212*, 63-67.
- [Dhayal2006] Dhayal, B. Henne, W. a; Doorneweerd, D. D. Reifenberger, R. G.; Low, P. S. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 3716-21.
- [Ding2005] Ding, G. Mao, H. Cai, Y. Zhang, Y. Yao, X.; Zhao, X. *Diamond and Related Materials* **2005**, *14*, 1543-1548.
- [Djemia2001] Djemia, P. Dugautier, C. Chauveau, T. Dogheche, E. De Barros, M. I.; Vandenbulcke, L. *Journal of Applied Physics* **2001**, *90*, 3771.
- [Dorignac2006] Dorignac, J. Kalinowski, A. Erramilli, S.; Mohanty, P. *Physical Review Letters* **2006**, *96*, 1-4.
- [Dorsch1993] Dorsch, O. Holzner, K. Werner, M. Obermeier, E. Harper, R. E. Johnston, C. et al. *Diamond and Related Materials* **1993**, *2*, 1096-1099.

- [Dufour2007] Dufour, I. Lochon, F. Heinrich, S. M. Josse, F.; Rebiere, D. *IEEE Sensors Journal* **2007**, *7*, 230-236.
- [Ehahoun2002] Ehahoun, H. Claude Gabrielli, C. Keddou, M. Perrot, H. Rousseau, P., *Anal. Chem.*, **2002**, *74* (5), pp 1119–1127.
- [Eom2007] Eom, K. Kwon, T. Yoon, D. Lee, H.; Kim, T. *Physical Review B* **2007**, *76*, 1-4.
- [Eom2011] Eom, K. Park, H. S. Yoon, D. S.; Kwon, T. *Physics Reports* **2011**, *503*, 115-163.
- [Ertl2000] Ertl, S. Adamschik, M. Schmid, P. Gluche, P. Flöter, A.; Kohn, E. *Diamond and Related Materials* **2000**, *9*, 970-974.
- [Fang 1999] Fang, L. Wang, W. L. Ding, P. D. K.J. Liao; Wang, J. *Journal of Applied Physics* **1999**, *86*, 5185-5193.
- [Ferrari2001] Ferrari, A. C.; Robertson, J. *Physical Review B* **2001**, *63*, 121405.
- [Fox2000] Fox, N. a; Youh, M. J. Steeds, J. W.; Wang, W. N. *Journal of Applied Physics* **2000**, *87*, 8187.
- [French1984] French, P. J.; Evans, A. G. R. *Electronics Letters* **1984**, *20*, 999-1000.
- [Fritz2000] Fritz, J. Baller, M. K. Lang, H. P. Rothuizen, H. Vettiger, P. Meyer, E. Güntherodt, H.-J. Gerber, C.; Gimzewski, J. K. *Science* **2000**, *288*, 316-318.
- [Fritz2000\_bis] Fritz, J. Baller, M. K. Lang, H. P. Strunz, T. Meyer, E. Güntherodt, H.-J. Delamarche, E. Gerber, C.; Gimzewski, J. K. *Langmuir* **2000**, *16*, 9694-9696.
- [Fujii2005] Fujii, S., Shikata, S., Uemura, T., Nakahata, H.; Harima, H. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control* **2005**, *52*, 1817-1822.
- [Gaidarzhy2007] Gaidarzhy, A. Imboden, M. Mohanty, P. Rankin, J.; Sheldon, B. W. *Applied Physics Letters* **2007**, *91*, 203503.
- [Gfeller2005] Gfeller, K. Y. Nugaeva, N.; Hegner, M. *Biosensors & bioelectronics* **2005**, *21*, 528-33.
- [Gicquel2001] Gicquel, A. Hassouni, K. Silva, F. Achard J. *Current Applied Physics*, **2001**, *1*, 479-496.
- [Girard2009] H. A. Girard et al., *Applied Materials Interfaces*, vol. 1, pp 2738-2746, 2009.
- [Godin2010] Godin, M. Tabard-Cossa, V. Miyahara, Y. Monga, T. Williams, P. J. Beaulieu, L. Y. Bruce Lennox, R.; Grutter, P. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 75501.
- [Guedon2000] Guedon, P. Livache, T. Martin, F. Lesbre, F. Roget, a; Bidan, G.; Levy, Y. *Analytical chemistry* **2000**, *72*, 6003-9.

- [Guirardel2003] M. Guirardel, « Conception, réalisation et caractérisation de biocapteurs micromécaniques résonants en silicium avec actionnement piézoélectrique intégré : détection de l'adsorption de nanoparticules d'or » *Thèse*, l'Université Paul Sabatier – Toulouse III, **2003**.
- [Gupta2004] Gupta, A; Akin, D.; Bashir, R. *Applied Physics Letters* **2004**, *84*, 1976.
- [Hansen2001] Hansen, K. Wu, G. Ji Datar, R. Cote, R Majumdar, A; Thundat, T. *analytical Chemistry* **2001**, *73*, 1567-1571.
- [Hao2003] Hao, Z. L. Erbil, A.; Ayazi F. *Sensors and. Actuators: A* **2003**, *109*, 156.
- [Härtl2004] Härtl, A. Schmich, E. Garrido, J. A.; Hernando, J. Catharino, S. C. R. Walter, S. Feulner, P. Kromka, A. Steinmüller, D.; Stutzmann, M. *Nature materials* **2004**, *3*, 736-42.
- [Härtl2008] Härtl, A. Baur, B. Stutzmann, M.; Garrido, J. A. *Langmuir* □: *the ACS journal of surfaces and colloids* **2008**, *24*, 9898-9906.
- [Hernandez2005] Hernandez-guillen, F. Janischowsky, K. Kusterer, J. Ebert, W.; Kohn, E. *Diamond and Related Materials* **2005**, *14*, 411-415.
- [Herring1956] Herring, C.; Vogt, E. *Physical Review* **1956**, *101*, 944-961.
- [Higuchi1992] Higuchi, K.; Noda S. *Diamond and Related Materials* **1992**, *1*, 220-229.
- [Hirabayashi1988]. Hirabayashi, K. Taniguchi, Y. Takamatsu, O. Ikeda, T. Ikoma, K.; Iwasaki-Kurihara, N. *Applied Physics Letters* **1988**, *53*, 1815-1817
- [Hiscocks2008] Hiscocks, M. Kaalund, C. Ladouceur, F. Huntington, S. Gibson, B. Trpkovski, S. Simpson, D. Ampemlassen, E. Praver, S.; Butler, J. *Diamond and Related Materials* **2008**, *17*, 1831-1834.
- [Homola1999] Homola, J. Yee, S. S.; Gauglitz, G. *Sensors and Actuators B: Chemical* **1999**, *54*, 3-15.
- [Höök1998] Höök, F. Rodahl, M. Kasemo, B. Brzezinski, P. *Langmuir* **1998**, *14*, 729-734
- [Hosaka2006] Hosaka, S. Chiyoma, T. Ikeuchi, a; Okano, H. Sone, H.; Izumi, T. *Current Applied Physics* **2006**, *6*, 384-388.
- [Huang2005] Huang, X. M. H. Manolidis, M. Jun, S. C.; Hone, J. *Applied Physics Letters*, **2005**, *86*, 143104.
- [Hwang2006] Hwang, K. S. Eom, K. Lee, J. H. Chun, D. W. Cha, B. H. Yoon, D. S. Kim, T. S.; Park, J. H. *Applied Physics Letters* **2006**, *89*, 173905.
- [Ikehara2007] Ikehara, T. Lu, J. Konno, M. Maeda, R.; Mihara, T. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2007**, *17*, 2491-2494.
- [Ilic2000] Ilic, B. Czaplowski, D. Craighead, H. G. Neuzil, P. Campagnolo, C.; Batt, C. *Applied Physics Letters* **2000**, *77*, 450.

- [Ilic2004] Ilic, B. Krylov, S. Senaratne, W. Ober, C.; Neuzil, P. *Journal of Applied Physics* **2004**, *95*, 3694.
- [Ilic2005] Ilic, B. Yang, Y. Aubin, K. Reichenbach, R. Krylov, S.; Craighead, H. G. *Nano letters*, **2005**, *5*, 925.
- [Imboden2007] Imboden, M. Mohanty, P. Gaidarzhy, A. Rankin, J.; Sheldon, B. W. *Applied Physics Letters* **2007**, *90*, 173502.
- [Inoue1990] Inoue, T. Tashibana, H. Kumagai, K. Miyata, K. Nishimura, K. Kobashi, K. ; Nakaue, A. *Journal of Applied Physics* **1990**, *67*, 7330.
- [Ishiyama2002] Ishiyama, C.; Higo, Y. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2002**, *40*, 460-465.
- [Ji2001] Ji, H.-F. Hansen, K. M. Hu, Z.; Thundat, T. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2001**, *72*, 233-238.
- [Jin2006] Jin, D. Li, X. Liu, J. Zuo, G. Wang, Y. Liu, M.; Yu, H. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2006**, *16*, 1017-1023.
- [Johnson2006] Johnson, L. Gupta, A. K. Ghafoor, A. Akin, D.; Bashir, R. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2006**, *115*, 189-197.
- [Kawarada2001] Kawarada, H. Araki, Y. Sakai, T. Ogawa, T.; Umezawa, H. *Physica Status Solidi (a)* **2001**, *185*, 79-83.
- [Kim2008] Kim, S.; Kihm, K. D. *Applied Physics Letters* **2008**, *93*, 081911.
- [Kohn1999] Kohn, E. Gluche, P.; Adamschik, M. *Diamond and Related Materials* **1999**, *8*, 934-940.
- [Kohn2001] Kohn, E. Adamschik, M. Schmid, P. Ertl, S.; Floter, A. *Diamond and Related Materials* **2001**, 1684-1691.
- [Kooser2004] Kooser, A. Gunter, R. L. Delinger, W. D. Porter, T. L.; Eastman, M. P. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2004**, *99*, 474-479.
- [Kraft2007] Kraft, A. *Int. J. Electrochem. Sci*, **2007**, *2*, 355 - 385.
- [Kriele2009] Kriele, A. Williams, O. a; Wolfer, M. Brink, D. Müller-Sebert, W.; Nebel, C. E. *Applied Physics Letters* **2009**, *95*, 031905.
- [Krishnan2002] Krishnan, R. *Encyclopedia of Electrochemistry: Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*, **2002**, *6*, 1-52.
- [Krüger2006] Krüger, A. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2006**, *45*, 6426-7.
- [Kucznski1954] Kucznski, G. C. *Physical Review* **1954**, *94*, 61-64.
- [Kusterer2008] Kusterer, J. Lüker, a; Herfurth, P. Men, Y. Ebert, W. Kirby, P. O'Keefe, M.; Kohn, E. *Diamond and Related Materials* **2008**, *17*, 1429-1433.

- [Kuzmany2004] Kuzmany, H. Pfeiffer, R. Salk, N.; Gunther, B. *Carbon* **2004**, *42*, 911-917.
- [Kwon2007] Kwon, T. Y. Eom, K. Park, J. H. Yoon, D. S. Kim, T. S.; Lee, H. L. *Applied Physics Letters* **2007**, *90*, 223903.
- [Kwon2008] Kwon, T. Eom, K. Park, J. Yoon, D. S. Lee, H. L.; Kim, T. S. *Applied Physics Letters* **2008**, *93*, 173901.
- [Lachut2007] Lachut, M.; Sader, J. *Physical Review Letters* **2007**, *99*, 1-4.
- [Lammerink1990] Lammerink, T.S.J. Elwenspoek, M. Van Ouwerkerk, R.H. Bouwstra, S.; Fluitman J.H.J. *Sensors and Actuators A* **1990**, *21*, 352-356.
- [Lange2002] Lange, D. Hagleitner, C. Hierlemann, A. Brand, O.; Baltes, H. *Ultramicroscopy* **2002**, *74*, 3084-3095.
- [Lavrik2004] Lavrik, N. V. Sepaniak, M. J.; Datskos, P. G. *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 2229-2253.
- [Lee2009] Lee, S.-M. Hwang, K. S. Yoon, H.-J. Yoon, D. S. Kim, S. K. Lee, Y.-S.; Kim, T. S. *Lab on a chip* **2009**, *9*, 2683-90.
- [Liao2011] Taylor, P. Liao, M.; Koide, Y. *Critical Reviews in Solid State and Materials Science* **2011**, *66*, 66-101.
- [Lin1997] Lin, V. S. *Science* **1997**, *278*, 840-843.
- [Lions2009] Lions, M. Saada, S. Mazelier, J.-P. Andrieu, F. Faynot, O.; Bergonzo, P. *Physica Status Solidis*, **2009**, *3*, 205-207.
- [Lions2011] M. Lions, “ Synthèse et caractérisation de films ultraminces de diamant polycristallin pour les applications Silicon-On-Diamond”, *Thèse*, université Pierre et Marie Curie-Paris VI, **2011**.
- [Liu2002] Liu, H. Wang, C. Gao, C. Han, Y. Luo, J. Zou, G.; Wen, C. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2002**, *14*, 10973-10977.
- [Liu2007] Liu, J.; Li, X. *Microelectronics Journal* **2007**, *38*, 210-215.
- [Lochon2005] Lochon, F. Dufour, I.; Rebière, D. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2005**, *108*, 979-985.
- [Lochon2006] Lochon, F. Dufour, I.; Rebière, D. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2006**, *118*, 292-296.
- [Lochon2006] Lochon, F. Fadel, L. Dufour, I. Rebière, D.; Pistré, J. *Materials Science and Engineering: C* **2006**, *26*, 348 - 353.
- [Lochon2007] F. Lochon, « Développement de microcapteurs chimiques à base de micropoutres dédiés au contrôle de la qualité de l’air : détection temps réel de Composés Organiques Volatils (COV) » *Thèse*, Université de Bordeaux I, **2007**.
- [Lu2005] Lu, P. Lee, H. Lu, C.; O’Shea, S. *Physical Review B* **2005**, *72*, 1-5.

- [Luppa2001] Luppa, P. B. Sokoll, L. J.; Chan, D. W. *Clin. Chem. Acta.*, **2001**, *314*, 1-26.
- [Ma1991] Ma, J. S. Yagy, H. Hiraki, A. Kawarada, H. Yonehara, T. *Thin Solid Films* **1991**, *206*, 192
- [Mahmoodi2009] Mahmoodi, S. N.; Jalili, N. *Sensors and Actuators A: Physical* **2009**, *150*, 131-136.
- [Mailley2009] Ecole. thématique, “Le diamant dopé au bore pour la bioélectronique : Biocompatibilité et Fonctionnalisation,” Communication **2009**.
- [Maraldo2008] Maraldo, D.; Mutharasan, R. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2008**, *132*, 140-148.
- [Marie2002] Marie, R. Jensenius, H. Thaysen, J. Christensen, C. B.; Boisen, A. *Ultramicroscopy* **2002**, *91*, 29-36.
- [Massod1991] Massod, A. Aslam, M. Tamor, M. A. Potter, T. J. . *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, L67.
- [Mazellier2009] Mazellier, J.-P.; Widiez, J.; Andrieu, F.; Lions, M.; Saada, S. et al. SOI Conference, 2009 IEEE International **2009**, 1-2.
- [McFarland2005] McFarland, A. W. Poggi, M. a; Doyle, M. J. Bottomley, L. a; Colton, J. S. *Applied Physics Letters* **2005**, *87*, 053505.
- [McNamara1992] McNamara, K.M. Gleason, K.K. Vestyck, D.J.; Butler J.E. *Diamond and Related Materials* **1992**, *1*, 1145-1155.
- [MEDINAS2008] MEDINAS, Projet ANR-07-TECSAN-014.
- [Mertens2008] Mertens, J. Rogero, C. Calleja, M. Ramos, D. Martín-Gago, J. A. Briones, C.; Tamayo, J. *Nature nanotechnology* **2008**, *3*, 301-7.
- [Mortet2009] Mortet, V. Soltani, A. Talbi, A. Pobedinskas, P. Haenen, K. De Jaeger, J.-C. Pernod, P.; Wagner, P. *Procedia Chemistry* **2009**, *1*, 40-43.
- [Müller2004] Müller, R. Schmidt, P. Munding, A. Gronmaier, R.; Kohn, E. *Diamond and Related Materials* **2004**, *13*, 780.
- [Müller2005] Müller, R. Gronmaier, R. Janischovsky, K. Kusterer, J.; Kohn, E. *Diamond and Related Materials* **2004**, *14*, 504.
- [Naeli2009] Naeli, K.; Brand, O. *Journal of Applied Physics* **2009**, *105*, 014908.
- [Nakahata2003] Nakahata, H. Fujii, S., Higaki, K., Hachigo, A., Kitabayashi, H., Shikata, S; Fujimori, N. *Semicond. Sci. Technol* **2003**, *18*, S96.
- [Nathanson1967] H. C. Nathanson, W. E. Newell, R. A. Wickstrom, J. R. Davis, “The Resonant Gate Transistor,” *IEEE transactions on electron devices*, vol. ED-14, no. 3, 1967.
- [Nebel2007] Nebel, C. E. Rezek, B. Shin, D. Uetsuka, H.; Yang, N. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2007**, *40*, 6443-6466.

- [Nichols2005] Nichols, B. M. Butler, J. E. Russell, J. N.; Hamers, R. J. *The journal of physical chemistry. B* **2005**, *109*, 20938-47.
- [Oita2009] Oita, T. *2009 IEEE International Ultrasonics Symposium*, **2009**, 1173-1178.
- [Othman1987] Othman, M.B.; Brunnschweiler, A. *Electronics Letters* **1987**, *23*, 728-730
- [Otterbach2002] Otterbach, R.; Hilleringmann, U. *Diamond and Related Materials* **2002**, *11*, 841-844.
- [Peuvrel2003] Peuvrel, "Étude des transferts thermiques lors de la circulation dans un échangeur d'un fluide frigoporteur à changement de phase solide-liquide" *Thèse*, université de Pau et des pays de l'Adour, **2003**.
- [Philip2003] Philip, J. Hess, P. Feygelson, T. Butler, J. E. Chattopadhyay, S. Chen, K. H.; Chen, L. C. *Journal of Applied Physics* **2003**, *93*, 2164.
- [Pomorski2009] Pomorski, M. Ciobanu, M. Mer, C. Rebisz-Pomorska, M. Tromson, D.; Bergonzo, P. *Physica Status Solidi (a)* **2009**, *206*, 2109-2114.
- [Prelas1998] M. A. Prelas, G. Popovici, L. K. Bigelow, *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*, Marcel Dekker Inc, New York, 1214, **1998**.
- [Privorotskaya2010] Privorotskaya, N. L. Zeng, H. Member, S. Carlisle, J. A. Bashir, R.; King, W. P. *Journal of Microelectromechanical Systems* **2010**, *19*, 1234-1242.
- [Raiteri2001] Raiteri, R. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2001**, *79*, 115-126.
- [Ramos2006] Ramos, D. Tamayo, J. Mertens, J. Calleja, M.; Zaballos, a *Journal of Applied Physics* **2006**, *100*, 106105.
- [Ramos2007] Ramos, D. Mertens, J. Calleja, M.; Tamayo, J. *Sensors* **2007**, *7*, 1757-1765.
- [Ren2004] Ren, Q.; Zhao, Y.-P. *Microsystem Technologies* **2004**, *10*, 307-314.
- [Rezek2010] Rezek, B. Krátká, M. Kromka, A.; Kalbacova, M. *Biosensors & bioelectronics* **2010**, *26*, 1307-12.
- [Rodriguez2005] Rodriguez-Pardo, L. Rodriguez, J. F. Gabrielli, C. Perrot, H.; Brendel, R. *IEEE Sensors Journal* **2005**, *5*, 1251-1257.
- [Röpcke2001] Röpcke, J. Mechold, L. Duten, X.; Rousseau, A. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2001**, *34*, 2336.
- [R-Retama2006] Rubio-Retama, J. Hernando, J. López-Ruiz, B. Härtl, A. Steinmüller, D. Stutzmann, M. López-Cabarcos, E.; Garrido, J. A. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* **2006**, *22*, 5837-42.
- [Saarinen2005] Saarinen, J. Weiss, S. Fauchet, P.; Sipe, J. E. *Optics express* **2005**, *13*, 3754-64.
- [Sader1998] Sader, J. E. *Journal of Applied Physics* **1998**, *84*, 64.

- [Sahli1997] S. Sahli, “Electronic Characterization and Fabrication of CVD Diamond Piezoresistive Pressure Sensors”, *Thèse*, Michigan State University, **1997**.
- [Sahli1998] Sahli, S.; Aslam, D. M. *Sensors and Actuators A* **1998**, *69*, 27-32.
- [Sakamoto1998] Sakamoto, Y. Takaya, M. Sugimura, H. Takai, O.; Nakagiri, N. *Thin Solid Films* **1998**, *334*, 161-164.
- [Sakamoto1998\_bis] Sakamoto, Y. Takaya, M. Sugimura, H. Takai, O.; Nakagiri, N. *Applied Physics Letters* **1998**, *73*, 1913-1915.
- [Sandhu1989] Sandhu, G. S.; Chu, W. K. *Applied Physics Letters*, **1989**, *55*, 437-438.
- [Schmid2003] Schmid, P. Hernandez-Guillen, F. J.; Kohn, E. *Diamond and Related Materials* **2003**, *12*, 418-421.
- [Scorsone2009] Scorsone, E. Saada, S. Arnault, J.-C.; Bergonzo, P. *Journal of Applied Physics*, **2009**, *106*, 014908-1-6.
- [Sekaric2002] Sekaric, L. Parpia, J. M. Craighead, H. G. Feygelson, T. Houston, B. H.; Butler, J. E. *Applied Physics Letters* **2002**, *81*, 4455.
- [Sepulveda2006] Sepulveda, N. Aslam, D.; Sullivan, J. *Diamond and Related Materials* **2006**, *15*, 398-403.
- [Sepulveda2008] Sepulveda, N. Aslam, D. M.; Sullivan, J. P. *Journal of Microelectromechanical Systems* **2008**, *17*, 473-482.
- [Shikata2009] Shikata, S. Fujii, S.; Sharda, T. *Diamond and Related Materials* **2009**, *18*, 253-257.
- [Shiomi1997] Shiomi, H. *Journal of Applied Physics*, **1997**, *36*, 7745-7748.
- [Sillero2009] Sillero, E. Williams, O. a; Lebedev, V. Cimalla, V. Röhlrig, C.-C. Nebel, C. E.; Calle, F. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2009**, *19*, 115016.
- [Simmers2004] Simmers, G. E. Jeffrey, J.; Hodgkins, R. *Journal of Intelligent Material Systems and structures* **2004**, *15*, 941-953.
- [Sirineni1997] Sirineni, G. Naseem, H. A. Malshe, A. P.; Brown, W. D. *Diamond and Related Materials* **1997**, *6*, 952-958.
- [Smith1954] Smith, C. S. *Physical Review* **1954**, *94*, 22.
- [Song2006] Song, K.-S. Zhang, G.-J. Nakamura, Y. Furukawa, K. Hiraki, T. Yang, J.-H. Funatsu, T. Ohdomari, I.; Kawarada, H. *Physical Review E* **2006**, *74*, 1-7.
- [Specht2004] Specht, C. G. Williams, O. a; Jackman, R. B.; Schoepfer, R. *Biomaterials* **2004**, *25*, 4073-8.
- [Stakowiak2006] Stachowiak, J. C. Yue, M. Castelino, K. Chakraborty, A. ; Majumdar, A. *Langmuir* **2006**, *22*, 263-268.

- [Stoney1909] Stoney, G. G. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, **1909**, 82, 172-175.
- [Su2003] Su, M. Li, S.; Dravid, V. P. *Applied Physics Letters* **2003**, 82, 3562.
- [Sun2007] Sun, B. Baker, S. Butler, J. Kim, H. Russelljr, J. Shang, L. Tse, K. Yang, W.; Hamers, R. *Diamond and Related Materials* **2007**, 16, 1608-1615.
- [Szunerits2007] Szunerits, S.; Boukherroub, R. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2007**, 12, 1205-1218.
- [Szunerits2007\_bis] Szunerits, S. Shirahata, N. Actis, P. Nakanishi, J.; Boukherroub, R. *Chemical communications (Cambridge, England)* **2007**, 2793-5.
- [Taher1994] Taher, I. Aslam, M. Tamor, M. A. Potter, T. J.; Elder, R. C. *Sensors and Actuators a* **1994**, 45, 35-43.
- [Takahashi2006] Takahashi, H. Ono, T. Onoe, A.; Cho, Y. **2006**, 1620, 1-6.
- [Tamayo2001] Tamayo, J. Humphris, a D. Malloy, a M.; Miles, M. J. *Ultramicroscopy* **2001**, 86, 167-73.
- [Tang1995] Tang, L. Tsai, C. Gerberich, W. W. Kruckeberg, L.; Kania, D. R. *Biomaterials* **1995**, 16, 483-8.
- [Tang2006] Tang, Y. Aslam, D. Wang, J.; Wise, K. *Diamond and Related Materials* **2006**, 15, 199-202.
- [Then2006] Then, D. Vidic, A.; Ziegler, C. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2006**, 117, 1-9.
- [Thundat1995] Thundat, T. Chen, G. Y. Warmack, R. J. Allison, D. P.; Wachter, E. a *Analytical Chemistry* **1995**, 67, 519-521.
- [Tilmans1994] Tilmans, H.A.C. ; Legtenberg R. *Sensors and Actuators A: Physical* **1994**, 45, 67-84
- [Uetsuka2007] Uetsuka, H. Shin, D. Tokuda, N. Saeki, K.; Nebel, C. E. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* **2007**, 23, 3466-72.
- [Uetsuka2008] Uetsuka, H. Yamada, T.; Shikata, S. *Diamond and Related Materials* **2008**, 17, 728-731.
- [Uranga2007] Uranga, A; Verd, J. Torres, F. Teva, J. Lopez, J. Abadal, G. Esteve, J. Perezmurano, F.; Barniol, N. *Microelectronic Engineering* **2007**, 84, 1374-1378.
- [Urbiztondo2009] Urbiztondo, M. a; Pellejero, I. Villarroya, M. Sesé, J. Pina, M. P. Dufour, I.; Santamaría, J. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2009**, 137, 608-616.
- [Vancura2008] Vancura, C. Dufour, I. Heinrich, S. Josse, F.; Hierlemann, a *Sensors and Actuators A: Physical* **2008**, 141, 43-51.

- [Vanhove2010] E. Vanhove, "Electrodes en diamant B-NCD: Optimisation du matériau pour la stabilisation d'une réactivité élevée", *Thèse*, école nationale supérieure des mines de Paris, **2010**.
- [Verner2009] Verner, V. D. Gaidukov, G. N.; Pagin, P. S. *Semiconductors* **2009**, *43*, 1732-1736.
- [Vidic2003] Vidic, A. Then, D.; Ziegler, C. *Ultramicroscopy* **2003**, *97*, 407-416.
- [Volpe2009] Volpe, P.-N. Pernot, J. Muret, P.; Omnès, F. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 092102.
- [Waggoner2007] Waggoner, P. S.; Craighead, H. G. *Lab on a chip* **2007**, *7*, 1238-55.
- [Wang1997] Wang, W. L. Jiang, X. Taube, K.; Klages, C. *Journal of Applied Physics* **1997**, *82*, 729-732.
- [Wang2002] Wang, J. Butler, J. E. Hsu, D. S. Y.; Nguyen, C. T. *Solid-State Sensors, Actuator and Microsystems Workshop* **2002**, 61-62.
- [Wang2002] Wang, J. *Talanta* **2002**, *56*, 223-31.
- [Wang2004] Wang, J. Butler, E.; Nguyen, C. T. *IEEE* **2004**, 641-644.
- [Wang2005] Wang, J. Carlisle, J. A. Shin. *Diamond and Related Materials* **2006**, *15*, 279-284.
- [Watari2007] Watari, M. Galbraith, J. Lang, H.-P. Sousa, M. Hegner, M. Gerber, C. Horton, M. a; McKendry, R. A. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 601-9.
- [Weiss1999] Weiss, S. *Science* **1999**, *283*, 1676-1683.
- [Werner1998] Werner, M. Gluche, P. Adamschik, M. Kohn, E.; Fecht, H.-J. *Industrial Electronics* **1998**, *1*, 147-152.
- [Widiez2010] Widiez, J. Rabarot, M. Saada, S. Mazellier, J.-P. Dechamp, J. Delaye, V. et al. *Solid-State Electronics* **2010**, *54*, 158-163.
- [Williams2007] Williams, O. A. Douheret, O. Daenen, M. Haenen, K. Osawa, E.; Takahashi, M. *Chemical Physics Letters*, **2007**, *445*, 255-258.
- [Williams2011] Williams, O. A. *Diamond & Related Materials* **2011**, *20*, 621-640.
- [Wu2001] Wu, G. Ji, H. Hansen, K. Thundat, T. Datar, R. Cote, R. Hagan, M. F. Chakraborty, a K.; Majumdar, A. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2001**, *98*, 1560.
- [Wu2002] Wu, J. "Sensing and control Electronics for Low-Mass Low-Capacitance MEMS Accelerometers", *Thèse* Carnegie Mellon University **2002**.
- [Wur1995] Wur, D. R. Davidson, J. L. Member, S. Kang, W. P.; Kinser, D. L. *Journal of Microelectromechanical Systems* **1995**, *4*, 34-41.

- [Xia2008] Xia, X.; Li, X. *The Review of scientific instruments* **2008**, 79, 074301.
- [Yamada2007] Yamada, T. Yoshikawa, H. Uetsuka, H. Kumaragurubaran, S. Tokuda, N.; Shikata, S. *Diamond and Related Materials* **2007**, 16, 996-999.
- [Yamamoto2005] Yamamoto, A. Nawachi, N. Tsutsumoto, T.; Terayama, A. *Diamond and Related Materials* **2005**, 14, 657 - 660.
- [Yamamoto2007] Yamamoto, a; Norio, N.; Takahiro, T. *Diamond and Related Materials* **2007**, 16, 1670-1675.
- [Yan2006] Yan, X. Hill, K. Gao, H.; Ji, H.-F. *Langmuir*: the ACS journal of surfaces and colloids **2006**, 22, 11241-4.
- [Yang2002] Yang, W. Auciello, O. Butler, J. E. Wei Cai Carlisle, J. A. et al *Nature Materials* **2002**, 1, 253-257.
- [Yang2006] Yang, Y. T. Callegari, C. Feng, X. L. Ekinici, K. L.; Roukes, M. L. *Nano letters* **2006**, 6, 583
- [Yang2007] Yang, N. Uetsuka, H. Watanabe, H. Nakamura, T.; Nebel, C. E. *Chemistry of Materials* **2007**, 19, 2852-2859.
- [Yang2008] Yang, S. M. Chang, C. Yin, T. I.; Kuo, P. L. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2008**, 130, 674-681.
- [Yasumura2000] Yasumura, K. Y. Stowe, T. D. Chow, E. M. Pfafman, T. Kenny, T. W. Stipe, B. C.; Rugar, D. *Journal of Microelectromechanical. Systems* **2000**, 9, 117.
- [Yugo1991] Yugo, S. Kanai, T. Kimura, T.; Muto, T. *Applied Physics Letters* **1991**, 58, 1036-1038.
- [Zaitsev2001] Zaitsev, A. M. "Optical properties of diamond: A data handbook", Editions Springer **2001**, 69-124.
- [Zhang1999] Zhang, W. J. Sun, C. Bello, I. Lee, C. S.; Lee, S. T. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **1999**, 17, 763.
- [Zhang2004] Zhang, Y. Ren, Q.; Zhao, Y.-pu *Journal of Physics D: Applied Physics* **2004**, 37, 2140-2145.
- [Zhang2008] Zhang, J.-Q. Yu, S.-W.; Feng, X.-Q. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2008**, 41, 125306.
- [Zhang2008] Zhang, J. Zimmer, J. W. Howe, R. T.; Maboudian, R. *Diamond and Related Materials* **2008**, 17, 23-28.
- [Zhu2006] Zhu, X.; Aslam, D. *Diamond and Related Materials* **2006**, 15, 254-258.



## Publications et brevets

### Publications :

Bongrain, A. Scorsone, E. Rousseau, L. Lissorgues, G. Saada, S. Gesset, C.; Bergonzo, P. “Mechanical Characterization of Synthetic MPCVD Diamond for MEMS Applications” *MME Proceeding* **2008**.

Bongrain, A. Scorsone, E. Rousseau, L. Lissorgues, G. Gesset, C. Saada, S.; Bergonzo, P. “Selective nucleation in silicon moulds for diamond MEMS fabrication” *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2009**, *19*, 074015.

Bongrain, A. Scorsone, E. Rousseau, L. Lissorgues, G. Saada, S.; Bergonzo, P. “Realization and characterization of diamond micro-transducers for bio-chemical sensing” *Procedia Chemistry: Proceedings of the Eurosensors XXIII conference* **2009**, *1*, 754-757.

Bongrain, A. Uetsuka, H. Rousseau, L. Valbin, L. Saada, S. Gesset, C. Scorsone, E. Lissorgues, G.; Bergonzo, P. “Measurement of DNA denaturation on B-NCD coated diamond micro-cantilevers” *Physica Status Solidi (a)* **2010**, *207*, 2078-2083.

Bongrain, A. Scorsone, E. Rousseau, L. Lissorgues, G.; Bergonzo, P. “Realisation and characterisation of mass-based diamond micro-transducers working in dynamic mode” *Sensors and Actuators B: Chemical* **2011**, *154*, 142-149.

Bongrain, A. Bendali, A. Lissorgues, G. Rousseau, L. Yvert, B. Bergonzo, P.; Picaud, S. “Diamond-based technology dedicated to Micro Electrode Arrays for Neuronal Prostheses” *DTIP proceeding* **2011**.

Bergonzo, P. Bongrain, A. Scorsone, E. Bendali, A. Rousseau, L. Lissorgues, G. Mailley, P. Li, Y. Kauffmann, T. Goy, F. Yvert, B. Sahel, J. A. Picaud, S. 3D “shaped mechanically flexible diamond microelectrode arrays for eye implant applications: The MEDINAS project” *Irbm* **2011**, *32*, 91-94.

Bongrain, A. Agnès, C. Rousseau, L. Scorsone, E. Arnault, J-C Ruffinatto, S. Omnès, F. Mailley, P. Lissorgues, G.; Bergonzo, P. “High Sensitivity of Diamond Resonant Microcantilevers for Direct Detection in Liquids As Probed by Molecular Electrostatic Surface Interactions” *Langmuir* **2011**, *27*, 12226-12234.

### Brevet :

Scorsone, E. Bongrain, Gesset, C. Lissorgues, G. ; Rousseau, L. « Procédé de microstructuration d'une couche de diamant » **2010**, numéro de publication : WO/2010/010176

# Communications

## Communications internationales :

**Présentation orale à la conférence SBDD XIV de Hasselt (Belgique) en février 2009 :** « *Diamond microstructuration in silicon moulds* », A. bongrain, E. Scorsone, L. Rousseau, G. Lissorgues, C. Gesset, S. Saada, P. Bergonzo.

**Présentation orale à la conférence Eurosensors XIII à Lausanne (Suisse) en Septembre 2009 :** « *Realization and characterization of diamond micro-transducer for bio-chemical sensing* », A. bongrain, E. Scorsone, L. Rousseau, G. Lissorgues, S. Saada, P. Bergonzo.

**Présentation orale à la conférence MRS de Boston (USA) en Novembre 2009 :** « *Characterization of diamond cantilevers for chemical/bio-chemical sensing* », A. bongrain, E. Scorsone, L. Rousseau, C. Agnès, G. Lissorgues, P. Bergonzo.

**Présentation d'un poster à la conférence SBDD XV de Hasselt (Belgique) en février 2010 :** « *Measurement of DNA hybridization by resonance frequency shift of diamond microcantilevers* », A. Bongrain, H. Uetsuka, L. Rousseau, L. Valbin, S. Saada, C. Gesset, E. Scorsone, G. Lissorgues, P. Bergonzo.

**Présentation orale à la conférence EMRS de Strasbourg (France) en Mai 2010 :** « *Bio-chemical detection using diamond micro-cantilevers working both in static and dynamic modes* », A. Bongrain, L. Rousseau, C. Agnès, S. Saada, C. Gesset, E. Scorsone, G. Lissorgues, P. Bergonzo.

**Présentation d'un poster à la conférence ICBME à Singapour en Août 2010 :** « *Measurement of DNA hybridization based on diamond micro-cantilever sensing* », A. Bongrain, H. Uetsuka, L. Rousseau, L. Valbin, S. Saada, C. Gesset, E. Scorsone, G. Lissorgues, P. Bergonzo.

**Présentation orale à la conférence Nanosmat à Reims (France) en Octobre 2010 :** « *Surface stress sensitive resonant diamond cantilevers operating in liquid for DNA sequences sensing* », A. Bongrain, L. Rousseau, S. Saada, C. Gesset, C. Agnès, E. Scorsone, G. Lissorgues, P. Bergonzo.

**Présentation orale à la conférence Diamond à Garmisch (Allemagne) en Septembre 2011 :** « *Diamond micro-cantilevers for direct DNA sensing: a study of the contribution of molecular interactions* », A. Bongrain, C. Agnès, L. Rousseau, E. Scorsone, J-C Arnault, S. Ruffinatto, F. Omnès, P. Mailley, G. Lissorgues, P. Bergonzo.

## Communications nationales :

**Présentation d'un poster lors de l'école d'été "Le diamant sous quelles formes et pour quelles applications" :** « *Croissance sélective de diamant dans des moules de silicium pour des applications MEMS* », A. bongrain, E. Scorsone, L. Rousseau, G. Lissorgues, P. Bergonzo.

**Présentation orale au GDR diamant d'octobre 2009 :** « *Realisation of diamond MEMS for bio-chemical sensing* », A. bongrain, E. Scorsone, L. Rousseau, G. Lissorgues, P. Bergonzo.

**Présentation orale au GDR diamant de juin 2010 :** « *Développement de poutres en diamant pour des applications de détection bio-chimiques* », A. Bongrain, L. Rousseau, C. Agnès, S. Saada, C. Gesset, E. Scorsone, G. Lissorgues, P. Bergonzo.

# Annexe A: Algorithme matlab de calcul des propriétés de résonance des poutres dans un milieu amorti

```
clear all;

E_diam=1000e9;
ro_diam=3517;

%densité du fluide:
ro_eau=[1000 1.02 958 937 916 895 874 853 832 811 790];

%viscosité du fluide:
eta_eau=[0.876e-3 1.235e-3 1.624e-3 1.988e-3 2.26e-3 2.38e-3 2.334e-3 2.127e-3
1.813e-3 1.457e-3 1.118e-3];

%dimensions de la poutre:
L=400e-6;
W=200e-6;
t=1.25e-6;

%Fréquence de résonance propre dans le vide:
freq_res=(1.875^2)*t*sqrt(E_diam/(12*ro_diam))/(2*3.1415*(L^2));

freq_res_liq=[1 1 1 1 1 1 1 1 1 1]*freq_res;

for i=1:10
    %nombre de Reynolds:
    Re=(ro_eau.*(freq_res_liq*2*3.1415*(W^2)))./(4*eta_eau);
    jsqrjRe=-j.*sqrt(j.*Re);

    %fonctions de Bessel:
    Ko=besselk(0,jsqrjRe);
    K1=besselk(1,jsqrjRe);

    gamma_circ=1+((4*j.*K1)./(Ko.*(sqrt(j.*Re))));

    T=log10(Re);

    %coefficients de correction pour une poutre rectangulaire:
    corr_real=(0.91324-0.48274.*T+0.46842.*(T.^2)-
0.12886.*(T.^3)+0.044055.*(T.^4)-0.0035117.*(T.^5)+0.00069085.*(T.^6))./(1-
0.56964.*T+0.48690.*(T.^2)-0.13444.*(T.^3)+0.045155.*(T.^4)-
0.0035862.*(T.^5)+0.00069085.*(T.^6));

    corr_imag=(-0.024134-0.029256.*T+0.016294.*(T.^2)-
0.00010961.*(T.^3)+0.000064577.*(T.^4)-0.000044510.*(T.^5))./(1-
0.59702.*T+0.55182.*(T.^2)-0.18357.*(T.^3)+0.079156.*(T.^4)-
0.014369.*(T.^5)+0.0028361.*(T.^6));
```

```

gamma_rect=(corr_real+j*corr_imag).*gamma_circ;

F_hydro=(0.25*3.1415.*ro_eau.*3.1415.*((2*freq_res_liq).^2).*(W.^2).*gamma_rect);

%Paramètre d'amortissement
g1=3.1415.*eta_eau.*Re.*imag(gamma_rect);
%Masse du fluide sur la poutre
g2=eta_eau.*Re.*real(gamma_rect)./(2*freq_res_liq);

%Facteur de qualité dans le fluide
Q_liq=2*3.1415.*freq_res.*(sqrt(1+(L.*g2./(ro_diam.*L.*W.*t)))./(L.*g1./(ro_diam.*L.*W.*t))));

%Facteur de qualité dans le fluide
freq_res_liq=(freq_res./sqrt(1+(L.*g2./(ro_diam.*L.*W.*t)))).*sqrt(1-(1./(2.*(Q_liq.^2))));
end;

X=0:10:100;
subplot(2,1,1); plot(X,freq_res_liq);
hold;
subplot(2,1,2); plot(X,Q_liq);
hold;

```

## Annexe B: Dessins de masque des motifs

Dessin de masques 1: Structures de test pour le développement des procédés de micro-structuration du diamant et sa caractérisation mécanique

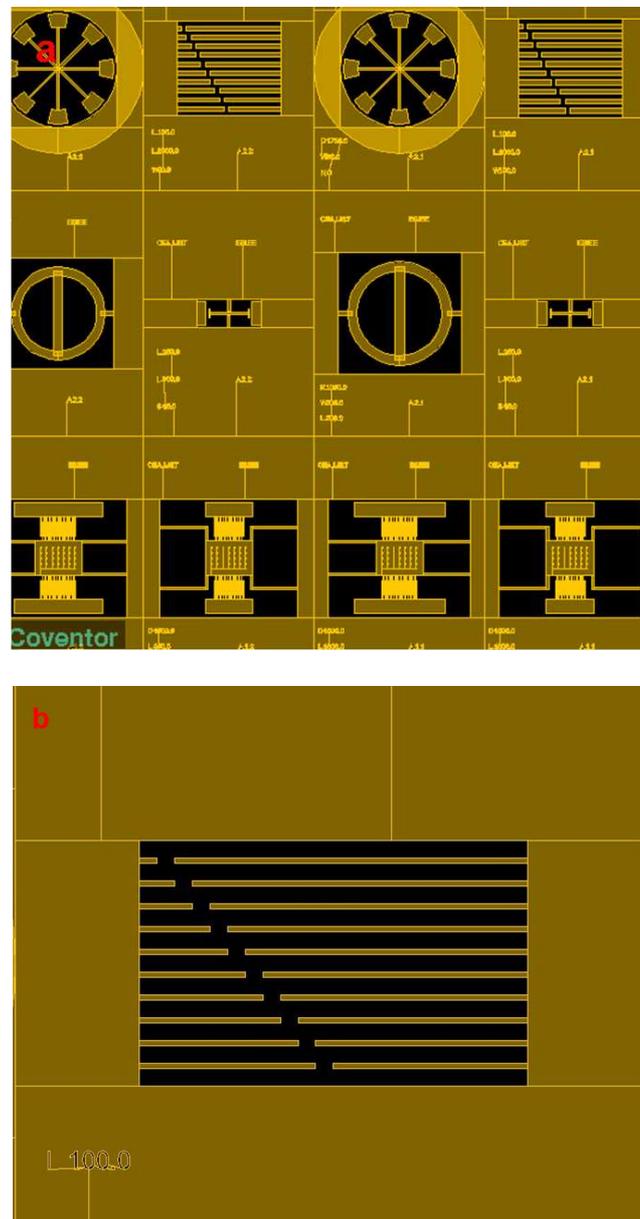


Figure B1 : a) Vue d'ensemble de différents motifs intégrés sur le dessin de masque, b) Vue d'un réseau de poutres utilisé pour la caractérisation mécanique du diamant

Dessin de masques 2 : Poutres de génération 1 pour la caractérisation d'un schéma d'actionnement par force de Laplace

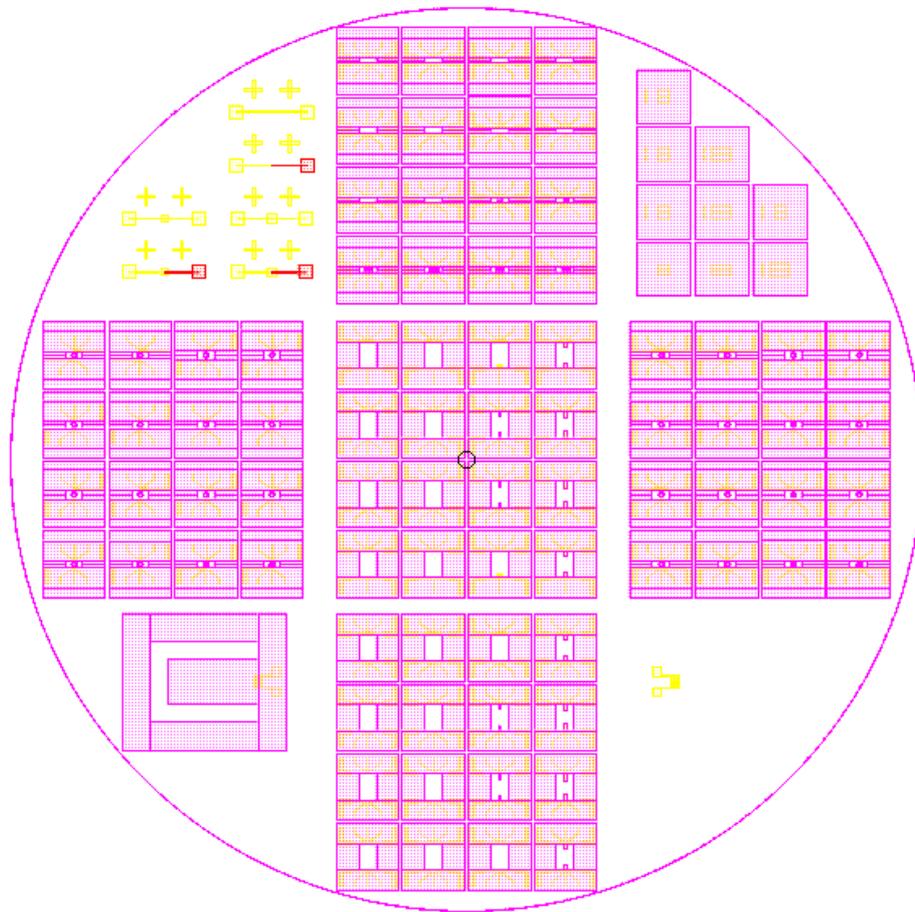


Figure B2 : Vue d'ensemble du dessin de masques des structures de génération 1

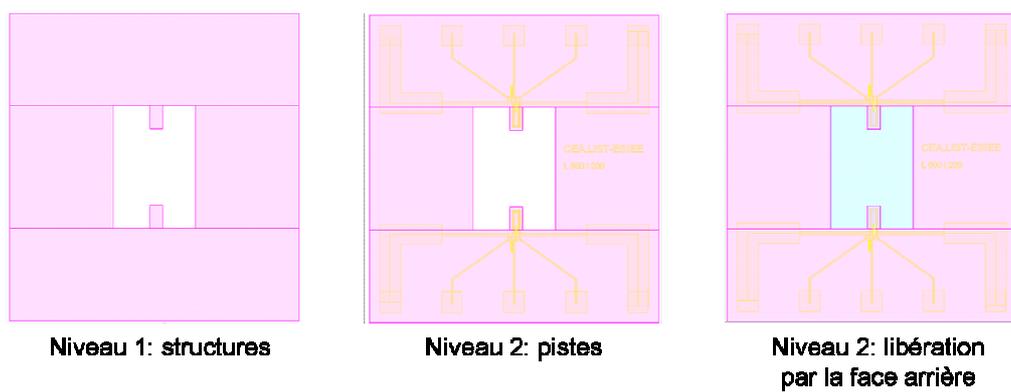


Figure B3 : Vue d'une puce de génération 1 avec déroulement des trois niveaux de masques

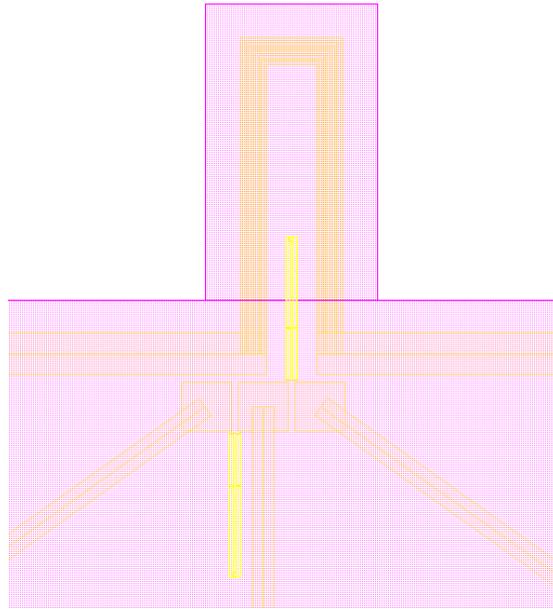


Figure B4 : Vue du dessin de masques d'une poutre de génération 1

Dessin de masques 3 : Dessins de masque des membranes pour la caractérisation de jauges piézorésistives en diamant

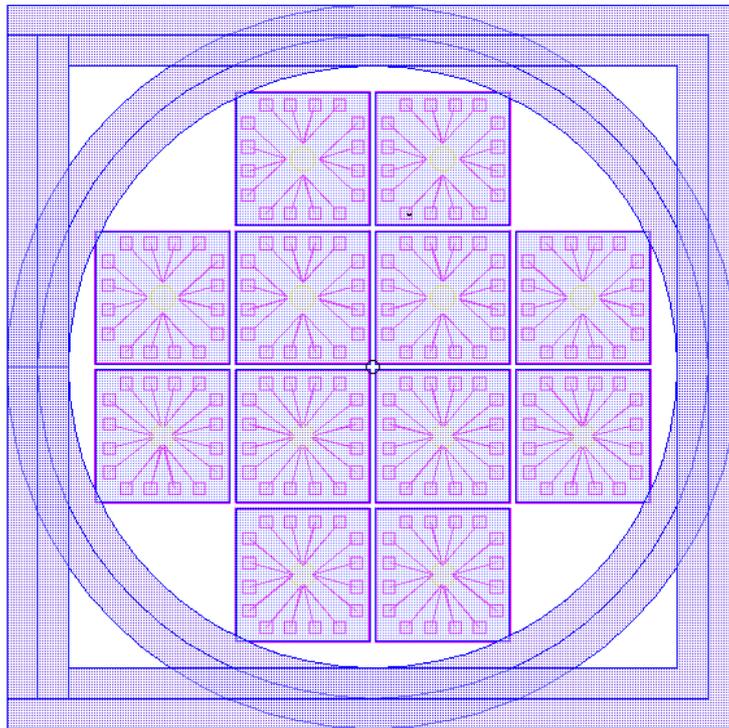


Figure B5 : Vue d'ensemble du dessin de masques des membranes à jauges piézorésistives en diamant

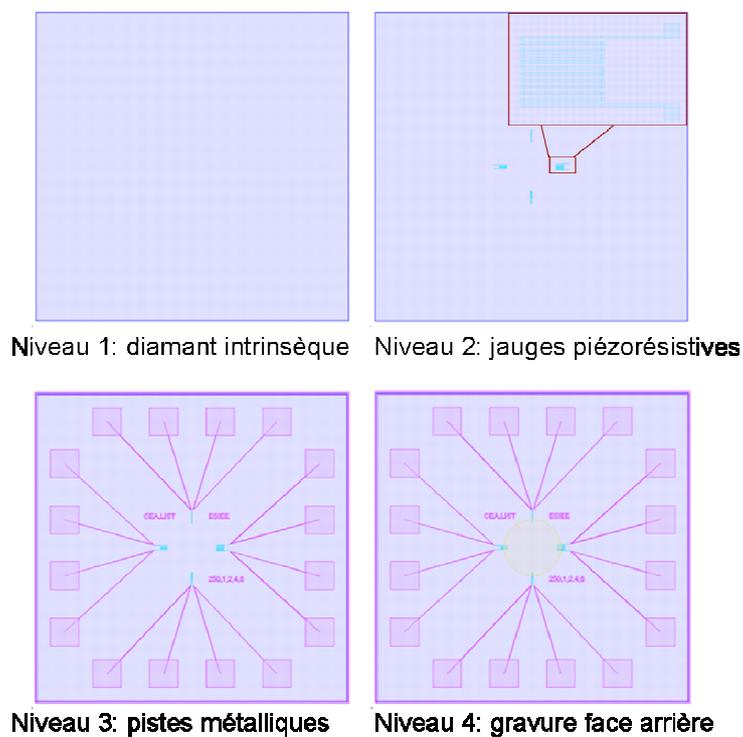


Figure B6 : Vue d'une membrane avec déroulement des quatre niveaux de masques

Dessin de masques 4 : Poutres de génération 2 pour des applications de transduction bio-chimique

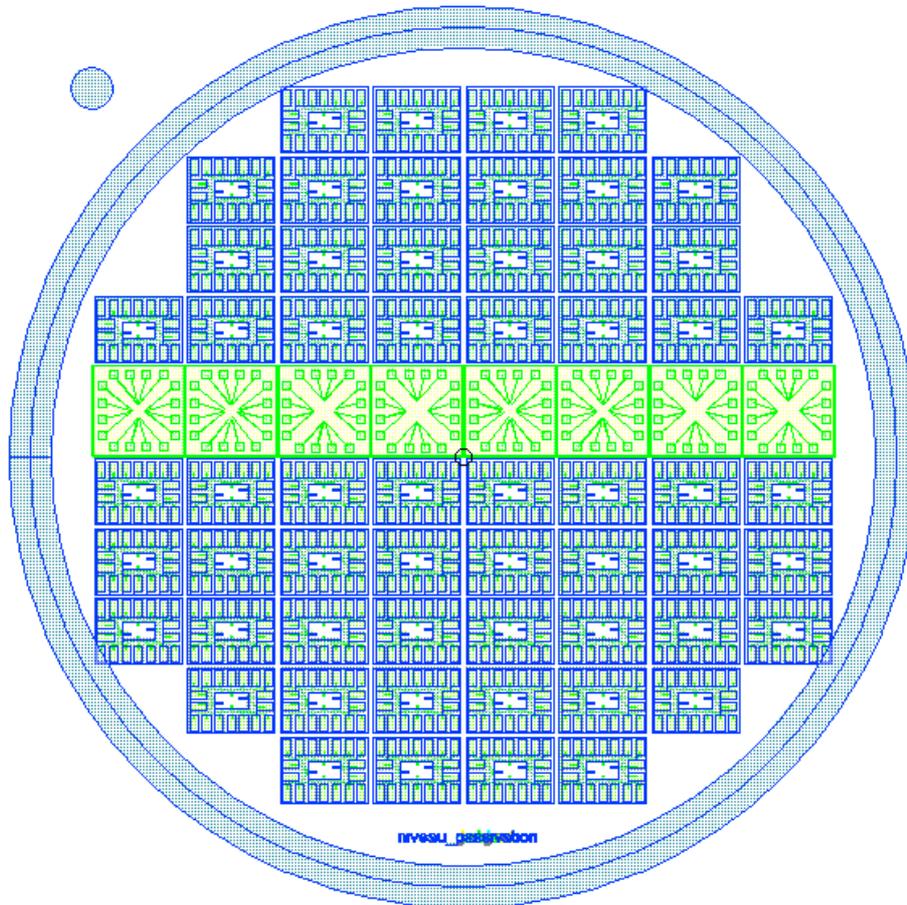


Figure B7 : Vue d'ensemble du dessin de masques des structures de génération 2

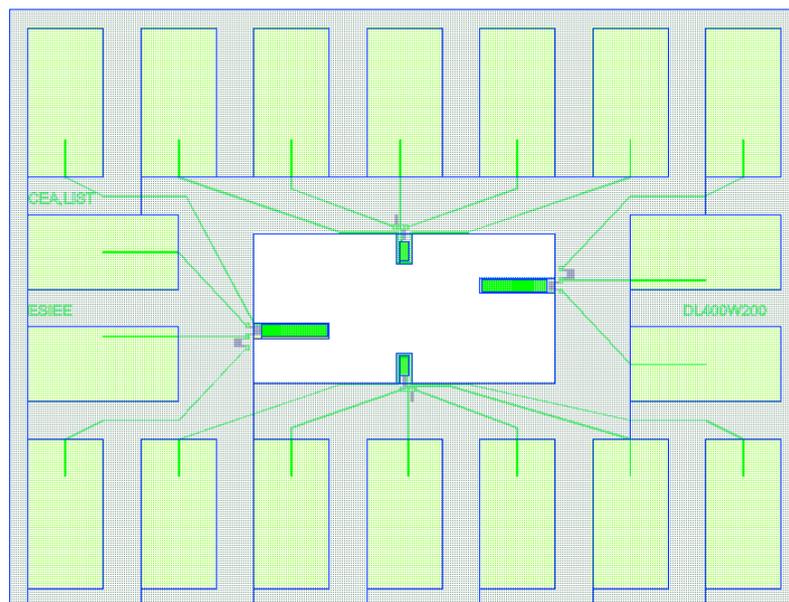
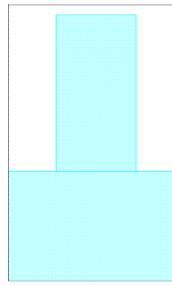
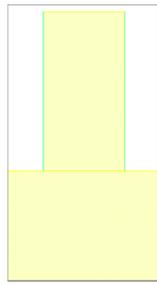


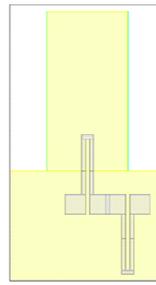
Figure B7 : Vue d'ensemble du dessin de masques d'une puce de génération 2



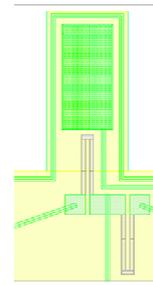
Niveau 1: moules



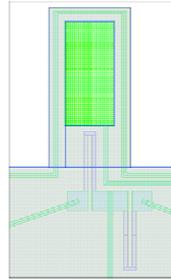
Niveau 2: structures



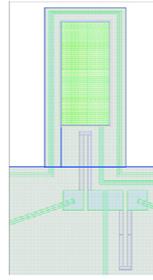
Niveau 3: jauges



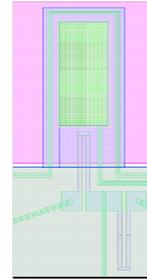
Niveau 4: pistes



Niveau 5: passivation



Niveau 6: électrodes



Niveau 7: libération  
par la face arrière

Figure B8 : Vue d'une puce de génération 2 avec déroulement des sept niveaux de masques

## Résumé

Les propriétés physiques et chimiques exceptionnelles du matériau diamant ont suscité l'intérêt des chercheurs pour le développement d'applications industrielles, comme par exemple dans les domaines de la dissipation thermique ou de l'électronique de puissance. En particulier, les propriétés mécaniques remarquables de ce matériau peuvent être exploitées avantageusement pour la conception de MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems). Même si certains dispositifs MEMS à base de diamant avaient été décrits dans la littérature, les propriétés mécaniques de ce matériau n'avaient jamais été associées à ses propriétés chimiques pour la réalisation de transducteurs chimiques ou biochimiques à base de résonateurs MEMS. Ainsi, l'objectif de cette thèse a été de montrer l'intérêt de tels systèmes pour la fabrication de ces capteurs. Les MEMS, du fait de leur taille miniaturisée, offrent la possibilité de faire de la détection en temps réel, sur de faibles quantités d'analytes et de manière directe, rapide et sensible. De plus ils permettent d'adresser des cibles non électro-actives qui ne peuvent pas être détectées par des capteurs électrochimiques.

Dans cette étude, nous avons développé dans un premier temps des procédés de micro-structuration spécifiques du diamant. Ces procédés entièrement compatibles avec des techniques de salle blanche ont permis d'aboutir à la réalisation de nombreux transducteurs à base de micro-leviers en diamant sur des substrats en silicium de 4 pouces. De plus les approches développées permettent d'éviter la gravure fastidieuse du matériau diamant.

Leur caractérisation mécanique en régime dynamique a permis de caractériser le module d'Young  $E$  du matériau diamant synthétisé en fonction des conditions de croissance. Dans le meilleur cas une valeur de  $E$  de l'ordre de 1100 GPa a été obtenue, ce qui est très proche de la valeur du diamant monocristallin (1200GPa). Par ailleurs, nous avons pu vérifier que les propriétés de résonance (fréquence de résonance et facteur de qualité) des structures en diamant réalisées étaient supérieures à celles de structures identiques en silicium. En particulier, cela rend ces résonateurs plus aptes à être exploités en milieux liquides. Nous avons montré que dans de tels milieux les micro-leviers en diamant étaient très peu sensibles à une variation de leur masse. En revanche leur sensibilité à une variation de masse volumique du liquide est de l'ordre de  $3\text{Hz}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{m}^3$  et donc significative.

Par ailleurs, en fonctionnalisant des micro-leviers en diamant par de l'acide caproïque, nous avons mis en évidence que des variations de densité de charges à leur surface pouvaient induire des variations de fréquence de résonance de plusieurs dizaines de Hz dans le cas de structures vibrant à quelques kHz. Ceci a permis de mettre en évidence la grande sensibilité de nos transducteurs en diamant à des interactions moléculaires. Dans ce contexte nous avons pu réaliser un capteur d'ADN permettant la reconnaissance spécifique en temps réel de brins d'ADN cibles de 24 paires de bases sans marqueur.

En parallèle de ces travaux, des structures d'actionnement et de lecture ont été intégrées et évaluées sur des dispositifs résonants à base de diamant. Ceci a permis de les interfacer à un premier prototype de système d'acquisition électronique portable dédié, réalisé au cours de cette thèse.

**Mots clés** : micro-structuration du diamant, micro-poutres en diamant, capteurs bio-chimiques, interactions intermoléculaires, détection sans marqueurs

## Abstract

The outstanding diamond physical and chemical properties make this material very suited for future technological applications. In particular, the remarkable mechanical properties of diamond material can be advantageously used for MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) devices development. Even if diamond-based MEMS devices have been described in the literature, the mechanical properties of this material have never been combined to its chemicals properties for resonating MEMS-based biochemical transducers applications. Hence, the purpose of this study is to show the interest of such diamond transducers for sensors realization. Due to their miniaturized size, MEMS devices make possible fast, label free and sensitive detection in real time on small volumes. More over there offer the possibility to target non electroactive species which are undetectable using classical electrochemical methods.

In this study, we first developed specific clean room compatible micromachining processes for diamond patterns realization. The approaches applied here are based on direct diamond patterns growth and hence avoid time consuming diamond etching steps. These processes allowed the fabrication of several diamond micro-cantilevers-based transducers on 4-inch substrates.

Their mechanical characterization in oscillating regime was achieved to extract the material Young modulus  $E$ . Here different polycrystalline diamond films qualities were characterized. In the best case, a value of  $E$  as high as 1100 GPa which is very close to the Young modulus of the monocrystalline diamond (1200 GPa) was found out. In parallel, we verified that both cantilevers resonance frequency and Q-factor were significantly higher than those of identical silicon structures (in average twice higher). That makes diamond mechanical structures more suited to be used in liquid media. In such media a very poor sensitivity to mass changes was determined. Nevertheless, their sensitivity over media density change was found to be significant ( $-3\text{Hz}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{m}^3$ ).

Then, by functionalizing diamond micro-cantilevers with caproic acid, an evidence of these transducers sensitivity to surface modifications was shown. Especially, when charges density variations occurs several tens Hz changes were measured on kHz-range oscillating cantilevers. In this context, a label free DNA sensor was realized and allowed the specific detection of 24-mer target DNA in real time.

In parallel to this work, actuation and boron doped diamond based-oscillations readout structures were integrated to the resonating cantilevers and characterized. There allowed cantilevers interfacing to a first mobile dedicated electronic system realized during this study.

**Key words**: diamond micro-machining, diamond micro-cantilever, bio-chemical sensors, intermolecular interactions, label-free detection