



HAL
open science

Résonateur à ondes élastiques de volume à harmoniques élevés (HBARs) pour mesures gravimétriques : application à la détection de gaz

David Rabus

► To cite this version:

David Rabus. Résonateur à ondes élastiques de volume à harmoniques élevés (HBARs) pour mesures gravimétriques : application à la détection de gaz. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Franche-Comté, 2013. Français. NNT : . tel-00923625v2

HAL Id: tel-00923625

<https://theses.hal.science/tel-00923625v2>

Submitted on 6 Feb 2014

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

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

THÈSE

présentée à

L'U.F.R. DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

pour obtenir le

**GRADE DE DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ
spécialité : Sciences Pour l'Ingénieur**

**RÉSONATEUR À ONDES ÉLASTIQUES DE
VOLUME À MODES HARMONIQUES ÉLEVÉS
(HBARS) POUR MESURES GRAVIMÉTRIQUES :
APPLICATION À LA DÉTECTION DE GAZ**

par

David RABUS

Soutenue le 18 décembre 2013 devant la commission d'examen :

Directeur de thèse

S. BALLANDRAS

DR2 CNRS freqInsys, Besançon

Rapporteurs

É. DEFAY
H. PERROT

Ingénieur HDR, CEA-LETI, Grenoble
DR2 UPMC, Paris

Examineurs

D. ALBRECHT
B. DULMET
A. ARNAU VIVES

Ingénieur DGA, Bagneux
Professeur à l'ENSMM, Besançon
Professeur, Valencia, Espagne

Remerciements

Ces travaux ont été menés à l'institut FEMTO-ST dans le département temps-fréquence et plus précisément au sein de l'équipe COSYMA. À ce titre, je tiens à remercier les directeurs de l'institut qui se sont succédés, MM. Michel De Labacherie et Nicolas Chaillet qui m'ont accueilli au sein de FEMTO-ST.

Je remercie les membres de mon jury qui m'ont fait l'honneur de juger mes travaux. Dans un premier temps, je remercie MM. Emmanuel Defay et Hubert Perrot qui ont eu la lourde tâche d'être rapporteurs de ce manuscrit. Merci à vous pour vos commentaires constructifs. Je remercie particulièrement M. Antonio Arnau qui a fait le déplacement depuis Valence pour assister à ma soutenance. Merci à lui pour l'après-midi que nous avons passé à discuter de mes travaux et pour les différentes interprétations des résultats. Je remercie également MM. Didier Albrecht et Bernard Dulmet d'avoir participé à la soutenance de mes travaux.

Je remercie vivement Sylvain Ballandras qui a été mon directeur de thèse, me permettant ainsi de découvrir le monde surprenant des ondes élastiques. Merci pour l'aide que tu m'as apporté ainsi que pour la liberté de travail qui m'a permis de m'épanouir pendant toutes ces années.

Un énorme merci à Jean-Michel Friedt pour son aide durant mes travaux de recherche. Ton esprit scientifique et ton énergie ainsi que toutes nos discussions ont stimulé mon intellect, ce qui m'a donné l'occasion de m'améliorer de jour en jour!

Un grand merci à Émile Carry qui m'a apporté le soutien dont j'avais besoin dans les moments difficiles. Tu m'as aidé à me réorganiser et à m'orienter afin de terminer la rédaction de ce manuscrit, ce qui n'a pas été chose aisée.

Je remercie bien évidemment toute l'équipe COSYMA pour la convivialité et l'ambiance qui régnait dans les bureaux. Merci à Will et Séb pour leurs explications concernant les softs. Merci à Julien pour la réalisation des interfaces graphiques! Merci à Thierry pour son calme et sa force tranquille! Merci à Virginie et à Meddy de m'avoir donné du travail à faire sur les électroniques... Merci à Éric et Thomas pour la fabrication des HBARs sans quoi je n'aurais pas pu travailler. Un grand merci à Gillou pour sa générosité et son savoir faire.

Je remercie particulièrement mes collègues de bureau qui ont eu la lourde tâche de me supporter pendant toutes ces années! Merci à Nico (Bernard Lavilliers) d'avoir gardé son calme malgré les

incessantes attaques. Merci à Gauche (... Hein? ...) de m'avoir permis de décompresser malgré lui. Merci à Panda (Tu es d'ur quand même) de m'avoir initié aux jeux vidéos. En parlant de ça je remercie également Fabien (Bitoniot), Alex et tous les autres pour ces parties interminables de DoD. Merci à Marc (avec ses blagues suisses) à qui je dois la presque perte de mes orteilles mais aussi de très belles balades et la rencontre de Patoche.

Je remercie également Loïc, Florent, Minerva, Nesrine qui font partie de cette magnifique équipe. Un grand merci aux personnes de la salle blanche que j'ai eu le plaisir de cottoyer, merci Émilie, Valérie, Roland, Jean-Yves. Merci également aux personnes de l'ombre sans qui ce serait plus dur de travailler, merci Isabelle, Sandrine, Fabienne et Sarah.

Merci à toutes les personnes qui m'ont appris plein de choses pendant mes études, je pense notamment à Sébastien, Michel, Thérèse, Franck et tous les autres. Merci également aux SENSEOR boys, François et Jay ainsi que Gerhard pour la suite de ma carrière.

Je remercie ceux qui sont partis, je pense particulièrement à Thibault, Lamia et Brahim.

Merci à tous mes amis, de la maternelle à la fac en passant par le collège, lycée et l'IUT.

Un grand merci à toute ma famille pour leur soutien à tous les niveaux. Un immense merci à Céline avec qui je partage ma vie depuis quelques années et qui m'apporte étonnement et surprises presque tous les jours.

Bref un grand merci à tout le monde!

Table des matières

Liste des symboles	1
Liste des acronymes	3
Introduction	5
1 Transducteurs à ondes élastiques pour la mesure gravimétrique	9
1.1 Introduction à la détection d'espèces chimiques	9
1.2 Détection directe	11
1.2.1 Définition	11
1.2.2 Détection par méthode électrochimique	12
1.2.2.1 Détection par méthodes optiques	13
1.2.2.2 Détection par méthode mécanique	15
1.3 Détection directe par ondes élastiques	16
1.3.1 Ondes élastiques de volume : Microbalance à quartz – QCM (« Quartz Crystal Microbalance »)	17
1.3.2 Ondes élastiques de surface	21
1.3.3 Ondes élastiques de volume : FBAR	26
1.3.4 Ondes élastiques de volume : HBAR – (« High overtone Bulk Acoustic wave Resonator »)	28
1.4 Conclusion	31
2 Le HBAR, principe et modélisation	33
2.1 Le résonateur à ondes de volume à modes harmoniques élevés	33
2.2 Principe de base du HBAR	35
2.2.1 Un empilement de couches	36
2.2.2 Une combinaison de propriétés	39
2.2.2.1 AlN/Si	40
2.2.2.2 LiNbO ₃ /quartz	41
2.3 Simulations	42
2.3.1 Introduction	42
2.3.2 Simulation : logiciel sensibilite	44
2.3.2.1 Simulation 1 dimension : AlN/Si	45
2.3.2.2 Simulation 1 dimension : LiNbO ₃ /quartz	58

2.3.2.3	Conclusions	67
2.3.3	Simulation pour analyse : outils globaux	68
2.3.3.1	Présentation de la simulation 2 dimensions	68
2.3.3.2	HBARs simple et double port	69
2.3.3.3	Simulation de plusieurs mesures physiques	73
2.4	Bilan – conclusion	80
3	Outils de caractérisation : électronique embarquée	81
3.1	Pourquoi une électronique embarquée?	81
3.2	Fonctionnement de base	82
3.2.1	Principe de la mesure	83
3.2.1.1	Interrogation en boucle ouverte	83
3.2.1.2	Principe de l’interrogation	84
3.2.2	Contrôleur	84
3.2.2.1	Nos besoins	84
3.2.2.2	Notre choix	86
3.2.3	Source de fréquence	86
3.2.3.1	Génération des signaux RF	87
3.2.3.2	Limitations de la source	89
3.2.4	Démodulateur IQ	95
3.2.4.1	principe de fonctionnement – les bases	95
3.2.4.2	principe de fonctionnement – AD8302	96
3.2.4.3	Limitations de la mesure	97
3.2.5	Conclusion	105
3.3	Amélioration des caractéristiques opératoires	105
3.3.1	Limite de détection	105
3.3.1.1	Principe de l’amélioration	106
3.4	Conclusion	111
4	Caractérisation de la sensibilité gravimétrique	113
4.1	Fabrication des résonateurs HBAR	114
4.2	Caractérisation en salle blanche de la sensibilité gravimétrique	118
4.2.1	Procédure d’étalonnage – dépôt successif de cuivre	119
4.2.2	Mesure de la sensibilité	120
4.2.2.1	Mesure de la réponse électrique du capteur	120
4.2.2.2	Traitement des mesures	122
4.2.3	Difficulté de la mesure	122
4.2.3.1	Temps de réalisation	122
4.2.4	Résultats	123
4.2.4.1	HBAR en nitrure d’aluminium sur silicium	123
4.2.4.2	Conclusions	128
4.2.4.3	HBAR en niobate de lithium sur quartz	129
4.2.4.4	Conclusion	136
4.3	Caractérisation de la sensibilité gravimétrique par électrochimie	136

4.3.1	Dépôt électrochimique	136
4.3.2	Mesure de la sensibilité par analyseur de réseau	139
4.3.3	Analyse de la mesure	140
4.4	Caractérisation par électrochimie et électronique embarquée	142
4.4.1	Sensibilité gravimétrique – SAW	143
4.4.2	Sensibilité gravimétrique – HBAR	145
4.5	Conclusion	149
5	Mise en œuvre pratique : détection de grandeurs chimiques en phase gazeuse	151
5.1	Jauge type « Pirani » à base de lignes à retard SAW	152
5.1.1	Réalisation du capteur	152
5.1.2	Conclusions	155
5.2	Projet ROHLEX	156
5.2.1	Applications : tests préliminaires au LMI	157
5.2.2	Applications : essais avec explosifs	160
5.2.3	Mise en œuvre d’une électronique huit voies	165
5.2.3.1	Mesure de capteur SAW – Principe de l’électronique	166
5.2.3.2	Mesure de capteur SAW – Modalité d’utilisation	166
5.2.3.3	Application aux capteurs HBARs – Multifréquence	167
5.2.3.4	Application aux capteurs HBARs – Interface graphique	168
5.2.4	Conclusions	169
5.3	Projet LOVEFOOD	169
5.3.1	Le projet	169
5.3.2	Les dispositifs SAW et l’électronique embarquée	170
5.4	Conclusions	174
	Conclusion générale et perspectives	175
	Annexe A Matériaux utilisés lors des simulations	179
	Annexe B Résultats de simulations HBAR LiNbO_3 / quartz	181
	Table des figures	183
	Liste des tableaux	195
	Bibliographie	197

Liste des symboles

f fréquence de résonance

c vitesse de phase

λ longueur d'onde (de l'onde élastique)

S sensibilité gravimétrique

Δf variation de fréquence

f_0 fréquence de fonctionnement

A aire de la surface sensible

Δm variation de masse

f_r fréquence de résonance

f_a fréquence d'antirésonance

k^2 coefficient de couplage électromécanique

ρ masse volumique

Δe variation d'épaisseur

f_Q fréquence de résonance d'une QCM

l_Q épaisseur d'une QCM

ρ_Q masse volumique du quartz

c_Q constante de raideur du quartz

t_{vol} temps de vol de l'onde élastique de surface

e_{piezo} épaisseur de la couche piézoélectrique

$\Delta f_{harmonique}$ écart de fréquence entre les harmoniques

$e_{substrat}$ épaisseur du substrat

f_n fréquence de résonance à l'harmonique n

n numéro de l'harmonique

l épaisseur de la QCM

λ_n longueur d'onde de l'onde élastique à l'harmonique n

σ profondeur de pénétraion d'une onde évanescente

μ_l constante de viscosité de cisaillement du milieu dans lequel l'onde evanescente se propage

ρ_l densité du milieu dans lequel l'onde evanescente se propage

i_m courant dans la couche

V_m différence de potentiel aux bornes de la couche

m numéro de la couche

Y_{ij} matrice d'impédance

Z_{ac} impédance acoustique

E module d'Young

g epsace entre deux électrodes

$l_{\text{électrode}}$ largeur d'électrode

m_{Cu} masse de cuivre déposé

M_{Cu} masse molaire du cuivre

n_e nombre d'électrons de la réaction électrochimique

$i(t)$ courant de la réaction électrochimique

Liste des acronymes

DGA Direction Générale de l'Armement

ROHLEX Projet DGA : Résonateur à Onde de volume à Harmoniques Longitudinales pour la détection d'EXplosif

QCM Quartz Crystal Microbalance

BAW Bulk Acoustic Wave

SPR Surface Plasmon Resonance

DRIE Deep Reactive Ion Etching

FBAR Film Bulk Acoustic wave Resonator

SAW Surface Acoustic Wave

SMR Solidity Mounted Resonator

HBAR High overtone Bulk Acoustic wave Resonator

UA Unité Arbitraire

CTF Coefficient en Température de la Fréquence

RF Radio-Fréquence

DDS Direct Digital Synthetiser

SPI Serial Peripheral Interface

I/Q In-phase / Quadrature of phase

GPIO General-Purpose Input/Output

CAN Convertisseur Analogique Numérique

CNA Convertisseur Numérique Analogique

RISC Reduced Instruction Set Computing

PLL Phase-Locked-Loop

DC Direct Current

ADN Acide DésoxyriboNucléique

FEMTO-ST Franche-comté Électronique Mécanique Thermique et Optique Sciences et Techniques

EPFL École Polytechnique Fédérale de Lausanne

RIE Reactive Ion Etching

SMA SubMiniature version A

COSYMA COmposant et SYstème Micro-Acoustique

IBCP Institut de Biologie et Chimie des Protéines

LMI Laboratoire des Matériaux et Interface

TNT TriNiTrotoluène

FORTH Foundation for Research & Technology Hellas

IMBB Institute of Molecular Biology and Biotechnology

Introduction

La détection d'espèce chimique en phase gazeuse comme les polluants (toluène, benzène, xylène par exemple), les toxines (dioxine par exemple), les nanoparticules ou poussières (amiante par exemple) ou encore les explosifs (qui fera l'objet de l'étude qui nous concernera dans la section 5.2) répond aux inquiétudes quant à la qualité de l'environnement dans les contextes de conditions d'habitat, de travail ou de sécurité. Une demande croissante du contrôle dans les transports de produit dangereux ou encore la détection d'explosifs amène à développer de nouveaux systèmes toujours plus compacts effectuant des mesures rapides et précises dans n'importe quel environnement. Les méthodes dites « classiques » étant très coûteuses, nécessitant un temps d'analyse assez long (de quelques heures à plusieurs jours) et non adaptées à la portabilité, nous nous sommes tournés vers l'utilisation de capteurs à détection directe, seuls capables d'analyser en continu un environnement sans nécessiter un échantillonnage et une préparation préalable à la mesure. Parmi les transducteurs répondant aux exigences de mesures en continu d'échantillons bruts, nous avons focalisé les études sur la transduction à base d'ondes élastiques pour effectuer une détection directe. Ce choix est motivé par les longues années de développements de capteurs à ondes élastiques de surface et de volume, et par la possibilité de réaliser une électronique embarquée à faible consommation d'énergie pour les interroger.

Historiquement, les premiers capteurs à ondes élastiques utilisés pour la mesure de masse adsorbée – qualifiée de mesure gravimétrique – sont des résonateurs à ondes élastiques de cisaillement dans le volume, appelé plus couramment les microbalances à quartz (QCM pour « Quartz Crystal Microbalance »), analysées analytiquement par Sauerbrey en 1959. Dans une volonté de montée en fréquence laissant présager d'un gain en sensibilité et potentiellement en limite de détection, le passage d'onde de volume (dont la fréquence de fonctionnement est limitée par l'épaisseur physiquement accessible du substrat) à l'onde de surface se fait en déclinant les divers modes de propagation – onde de Rayleigh, de plaque, de Lamb, de Love – pour des applications de mesure gravimétrique. Plus récemment, des résonateurs à onde de volume en couche mince tentent de combiner les avantages du dispositif à onde de

volume avec la montée en fréquence. Ainsi, les progrès technologiques de fabrication en salle blanche depuis l'époque de Sauerbrey donnent accès par attaque chimique à des résonateurs très fins permettant l'augmentation de la sensibilité de la mesure, tel que illustré par le résonateur à onde de volume fonctionnant à haute fréquence fondamentale (HFF-QCM pour « High Fundamental Frequency QCM »).

Dans le contexte de la mesure gravimétrique, la sélection d'une espèce chimique se fait par l'utilisation d'une couche sensible qui peut être de deux types, l'une étant basée sur l'adsorption des espèces chimiques et la seconde sur l'absorption des molécules. Cette couche est déposée sur la surface sensible du capteur, induisant une perturbation – célérité et dissipation – des ondes élastiques lorsque la molécule à détecter est adsorbée ou absorbée par la couche. La capacité à détecter un gaz particulier dans un milieu composé de différentes espèces chimiques, la sélectivité, ne dépend que de la couche sensible. C'est l'un des grands défis de la détection d'espèces chimiques par détection directe en utilisant des capteurs à ondes élastiques.

De plus, la détection de faibles concentrations nécessite une bonne sensibilité et la capacité à rejeter toutes formes de bruits de mesure comme les changements de température. Dans l'optique d'obtenir la meilleure sensibilité possible tout en s'affranchissant des effets de température, les résonateurs à base d'ondes élastiques de volume à harmoniques élevés (HBAR pour « High-overtone Bulk Acoustic-wave Resonator ») se sont avérés fort attractifs puisqu'ils proposent différents modes de polarisation ainsi que la possibilité d'être compensés en température. Ils combinent *a priori* dans un même dispositif la montée en fréquence des dispositifs en couches minces, la robustesse du dispositif à onde de volume massif, et des dimensions réduites par rapport aux transducteurs à ondes de surface.

Les HBARs sont basés sur le fonctionnement des microbalances à quartz selon un concept d'oscillateurs couplés mais nécessitent de fait une analyse fine pour valider ou invalider l'intuition qui a conduit à leur choix, passant en particulier par la modélisation numérique du comportement de multi-couches propageant des ondes élastiques. La sensibilité est *a priori* dépendante de l'épaisseur de la couche de propagation des ondes élastiques. Cependant, nous verrons que le comportement des HBAR aux sollicitations de leur environnement est notablement plus complexe à analyser que le simple résonateur à onde de volume massif.

Mes travaux auront pour but de modéliser, concevoir, et réaliser un outil de mesure et de caractérisation expérimental de la sensibilité gravimétrique de capteurs à base de résonateurs à ondes de volume à harmoniques élevés, ainsi que l'optimisation de ces capteurs. Ces activités s'accompagnent de mise en œuvres expérimentales dans des contextes concrets de détection de composés chimiques en phase gazeuse.

Dans un premier temps nous présenterons une étude bibliographique résumant les différents capteurs à ondes élastiques utilisés pour la détection gravimétrique et plus en détail, les capteurs à ondes élastiques de surface qui seront utilisés comme référence pour effectuer la comparaison des différents résultats obtenus avec le capteur à base de résonateur à ondes élastiques de volumes à harmoniques élevés. La façon dont ils sont conçus et réalisés sera brièvement présentée ainsi que le développement des capteurs à ondes guidées et les outils de mesure. Ensuite nous introduirons les nouveaux enjeux et les intérêts d'un capteur à base de résonateur multimode. Dans le deuxième chapitre, nous décrirons les phénomènes physiques qui sont à la base de ce type de résonateur ainsi que sa structure constituée de couches planes de différents matériaux. Nous présenterons également la simulation du comportement des résonateurs à harmoniques élevés ainsi que des transducteurs utilisant deux de ces résonateurs pour une mesure en transmission, facilitant les étapes de réalisation technologiques en évitant de graver la couche piézoélectrique pour atteindre une électrode enterrée. Ces modélisations en 1D et 2D visent à acquérir une compréhension fine au delà de l'intuition initiale sur le comportement des divers modes aux effets recherchés (gravimétrie) et indésirables (thermique), et seront donc associées à une phase de conception du capteur bien que ces analyses soient effectuées en pratique *a posteriori* des expériences de mesure gravimétrique sur HBAR. Le troisième chapitre sera consacré à la présentation de l'électronique spécialement développée pour interroger ce type de capteur. Sera également présenté le fonctionnement global et les différentes modifications apportées pour améliorer les caractéristiques opératoires telles que la limite de détection. Dans le quatrième chapitre seront présentés divers modes de caractérisation expérimentales de la sensibilité gravimétrique des dispositifs exploités au cours des mesures gravimétriques. Cet étalonnage vise d'une part à valider les modèles du chapitre précédent, et d'autre part à démontrer la capacité du fonctionnement en phase liquide du HBAR. L'étalonnage nécessite une estimation indépendante de la mesure par ondes élastiques de la masse déposée sur la surface sensible : deux approches consistent soit au dépôt sous vide de couches minces métalliques en salle blanche en utilisant un résonateur à onde de volume comme référence, soit à l'électrodéposition de cuivre au moyen d'un potentiostat fournissant, au travers du courant circulant dans l'électrode de travail, une estimation indépendante de la masse de métal déposée. Cette dernière méthode est réversible et automatisable, permettant de mesurer dans un grand nombre de conditions de dépôts la sensibilité gravimétrique qui s'avèrera dépendante de la masse déposée (au travers de la couche physisorbée). Une comparaison des mesures réalisées sera faite afin de définir la méthode la plus appropriée pour la caractérisation de la sensibilité gravi-

métrique de capteurs à base de résonateur à ondes de volume à harmoniques élevés. Ces considérations s'accompagnent d'une brève description du processus de réalisation des dispositifs en salle blanche incluant les méthodes employées telles que le collage de deux wafers à température ambiante. Le cinquième et dernier chapitre sera consacré aux différents projets pour lesquels l'électronique développée pendant ces travaux a été utilisée. Nous présenterons les résultats obtenus lors des tests sur explosifs au sein des bâtiments techniques de la Direction Générale de l'Armement. Le projet LOVEFOOD sera également introduit pour lequel l'électronique embarquée sera utilisée et dont les caractéristiques opératoires seront améliorées.

Nous terminerons par la conclusion sur les travaux menés pendant cette thèse ainsi que les perspectives quant à leur poursuite en vue d'une analyse complète des relations de dispersion des couches adsorbées sur près d'une décade de fréquences.

Chapitre 1

Transducteurs à ondes élastiques pour la mesure gravimétrique

1.1 Introduction à la détection d'espèces chimiques

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le développement d'un capteur à base d'ondes élastiques de volume pour la détection d'explosifs dans le cadre du projet REI ROHLEX (Résonateur à Ondes de volume à Harmoniques Longitudinales pour la détection d'EXplosifs) soutenu financièrement par la DGA (Direction Générale de l'Armement). Dans ce contexte, la détection des explosifs doit être réalisée par un système de faible encombrement facilement transportable et peu gourmand en énergie.

La détection d'espèces chimiques regroupe un nombre conséquent de méthodes dont nous détaillerons certaines dans la suite de ce chapitre. La méthode utilisée pour la détection d'espèces chimiques est tout d'abord liée à la nature du fluide contenant le composé à détecter. Les méthodes utilisées pour la détection d'une espèce chimique en phase gazeuse ne seront pas les mêmes que celles utilisées pour un composé chimique dans un milieu liquide. Nous pouvons citer à titre d'exemple la conduction des ions qui ne peut être utilisée qu'en phase liquide, s'apparentant à une méthode électrochimique et la méthode du test de flamme, bien connue en chimie, qui est réalisée en phase gazeuse et non exploitable en milieu liquide. De plus, les méthodes de chimie analytique classiques nécessitent l'utilisation de machines onéreuses pour l'analyse et une phase de préparation des échantillons qui peut s'avérer longue et pénalisante suivant le cadre de l'application dans lequel l'analyse est réalisée. Nous pouvons citer, par exemple, la méthode associant la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse. Cet exemple nous permet d'introduire

deux termes essentiels à la caractérisation de la détection d'une espèce chimique que sont la sélectivité et la sensibilité. La chromatographie en phase gazeuse permet de séparer les différents composés qui constituent le gaz à étudier. Cette séparation permet d'analyser un à un chaque composé. Elle permet donc de sélectionner le composé à analyser et définit par voie de conséquence la sélectivité. Cette première étape est suivie de l'utilisation d'un spectromètre de masse. Le spectromètre a pour fonction de quantifier la quantité de gaz en fonction du temps. Nous associons cette deuxième étape à la sensibilité. Nous venons de décrire ici une méthode largement utilisée pour l'analyse d'un gaz dont les sensibilité et sélectivité ont fait leur preuve [1].

Comme expliqué plus tôt, plusieurs méthodes existent pour la détection d'espèces chimiques mais elles sont souvent encombrantes et incompatibles avec une mesure en continu. Nous observons une miniaturisation des méthodes de détection [2, 3], conséquence de l'évolution de la demande. De cette miniaturisation, nous pouvons citer les méthodes de détection avec marquage. Elles se fondent sur le principe suivant : associer une substance, dont la détection sélective est maîtrisée, à la molécule à détecter. Les détections par radiomarquage ou fluorescence font partie de ces méthodes fondées sur le marquage des molécules cibles par des traceurs fluorescents ou par l'intermédiaire d'une molécule révélatrice [4, 5]. Les traceurs sont excités optiquement à une gamme de longueur d'onde donnée (excitation) et restituent l'énergie ainsi emmagasinée sous forme de lumière de plus grande largeur d'onde (émission). Les longueurs d'onde d'émission et d'excitation sont les caractéristiques permettant de différencier chaque traceur. La capacité de mesurer ces longueurs d'onde permet de détecter les différents composés.

Les deux exemples que nous venons de présenter nécessitent un long temps de traitement (quelques heures) pour obtenir l'analyse souhaitée et une étape de préparation préalable de l'échantillon à analyser qui peut s'avérer plus ou moins longue et complexe [6, 7]. Ce temps de traitement et l'incapacité d'effectuer une mesure en continu a un impact non négligeable sur toute forme de production industrielle. En effet, la détection d'un pathogène dans une production de produits laitiers induit la destruction de la production correspondante dès que l'échantillon prélevé manifeste une quelconque contamination. La mesure en continu pour des applications industrielles vise donc à diminuer la perte de production lors d'une détection de pathogène comme dans l'exemple cité et aboutit à l'élaboration de projet européen sur cette thématique [8]. Des transducteurs à détection directe seront alors utilisés pour répondre aux enjeux évoqués ici. Nous nous attachons donc à décrire les principales méthodes, et plus particulièrement aller au cœur de nos développements.

1.2 Détection directe

1.2.1 Définition

La détection directe d'une ou plusieurs espèces chimiques est réalisée par l'utilisation d'un capteur (bio)chimique. La première mise en œuvre d'une telle méthode est réalisée par Clark et Lyons pour la détection de glucose dans les années 60 [9]. Comme nous pouvons le voir en figure 1.1, un capteur (bio)chimique est composé de trois parties bien distinctes dont chacune possède sa fonction propre : un transducteur sondé par une unité de traitement est fonctionnalisé par une couche sensible.

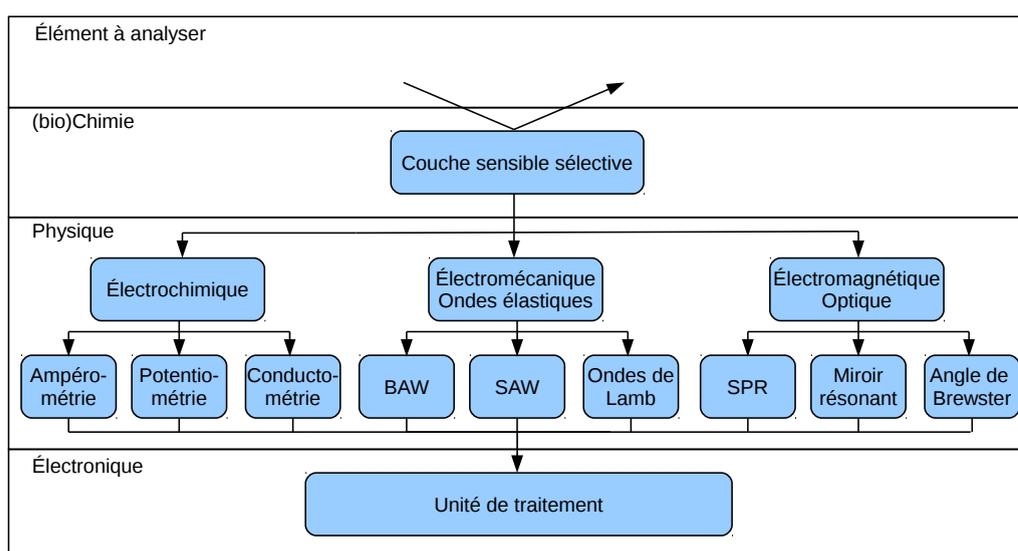


FIGURE 1.1 – Principe de fonctionnement des biocapteurs à détection directe.

Le principe de base d'un transducteur à détection directe se fonde sur une variation de grandeur physique (masse [10], permittivité [11], température [12]) qui permet d'identifier l'occurrence d'une réaction chimique. De ce fait, le transducteur physique n'a pas de capacité de sélectivité ; celle-ci est amenée par l'interface biochimique.

L'élément à analyser (analyte) est en contact avec la couche (bio)chimique qui permet la sélectivité des composés à détecter. La réaction entre la couche (bio)chimique et les éléments à détecter entraîne une modification des caractéristiques du transducteur sur lequel la couche sensible est déposée. Le transducteur a pour fonction la transformation d'un phénomène physique en un signal électrique. Il doit donc être capable de délivrer un signal électrique qui évolue en fonction des modifications des caractéristiques induites par la détection des molécules recherchées. Nous considérons ici trois grandes classes de transducteurs, le premier se fondant sur une réac-

tion électrochimique, le deuxième se fondant sur des conditions de couplage d'ondes électromagnétiques et le dernier se fondant sur les caractéristiques de propagation d'ondes élastiques. Chacune de ces méthodes est détaillée au sein de ce chapitre. Les signaux fournis par les transducteurs sont acquis, traités et analysés par une unité de traitement. Le principe opératoire de cette dernière dépend essentiellement du transducteur utilisé et de la méthode d'interrogation associée. Notons également que les transducteurs utilisés sont caractérisés par leur sensibilité, c'est-à-dire leur capacité à traduire un phénomène de détection en signal électrique mesurable. L'amplitude du signal électrique de détection est directement proportionnel à la sensibilité du dispositif. Une deuxième notion importante est à définir ici : la limite de détection. Celle-ci dépend en partie de la sensibilité du transducteur mais également de l'unité de traitement qui permet de traduire les signaux électriques issus du transducteur. La limite de détection peut être améliorée en maximisant la sensibilité du transducteur utilisé, mais surtout par l'optimisation de la stabilité du système de mesure et de l'environnement dans lequel la mesure est réalisée.

1.2.2 Détection par méthode électrochimique

Les transducteurs électrochimiques fonctionnent en environnement liquide. Trois classes de transduction peuvent être citées : potentiométrie, ampérométrie et conductimétrie [13, 14, 15]. La méthode conductimétrique se fonde sur la mesure de la conductivité ou de la capacité entre deux électrodes dont l'une est fonctionnalisée, sensible à l'espèce à détecter, et l'autre non. Nous pouvons citer à titre d'exemple les travaux réalisés dernièrement sur la détection d'ions métalliques lourds tels que Hg^{2+} et Ag^+ [16]. Dans ce cadre, des électrodes interdigitées sont utilisées pour réaliser une mesure différentielle de type conductimétrie utilisant trois couches sensibles différentes afin de maximiser la sélectivité et la sensibilité de la mesure. Cette méthode exploite la modification de l'impédance des électrodes fonctionnalisées suite au piégeage des ions à détecter par la couche sensible.

La méthode ampérométrique utilise une mesure du courant de l'électrolyse d'une espèce électro-active à détecter. La méthode consiste à mesurer des variations du courant de la réaction électrochimique pour un potentiel donné. Le courant mesuré est directement lié à la concentration des espèces électro-actives présentes dans la solution ou à leur vitesse de production [17]. Ce courant dépend donc des espèces à analyser ainsi que de la forme des électrodes, la propriété des matériaux et des différents mécanismes de transport des espèces en solution tels que migration, convection et diffusion [18].

La méthode potentiométrique est fondée sur la mesure d'une différence de poten-

tiel, soit entre deux électrodes séparées par une membrane à perméabilité sélective, soit entre une électrode de référence et une électrode fonctionnalisée (ou électrode de travail). Le transducteur est dans ce cas une électrode sensible à un type d'ion à détecter, sous forme d'un film mince ou bien d'une membrane perméable sélective [19]. La potentiométrie est généralement utilisée pour la mesure de pH mais peut également servir à la mesure de concentration d'ions [13]. La variation de différence de potentiel est également exploitée par des transducteurs à base de transistor à effet de champ [20, 21]. Pour cela, la grille du transistor est fonctionnalisée avec une couche sensible au type d'ion à détecter. La détection engendre une différence de potentiel et donc une variation de la tension de grille à courant constant.

Nous venons de présenter un bref aperçu de méthodes de détection directe par électrochimie. Cependant ces principes se cantonnent aux espèces électroactives (ions) présents en milieux liquides, donc incompatible avec une détection de gaz par exemple.

1.2.2.1 Détection par méthodes optiques

Bien des méthodes existent dans le domaine de l'optique pour la détection d'espèces chimiques. Pour n'en citer qu'une petite partie, nous recensons les spectrométries ultraviolet et infrarouge, ainsi que la spectrométrie atomique dont il existe différentes mises en œuvre, notamment en vue de la détection d'explosifs [22, 23, 24], sujet qui concernera le chapitre 5 de ce mémoire. Certaines de ces méthodes peuvent s'apparenter à de la détection directe d'espèces chimiques, mais ne seront pas abordées dans la suite du développement car ces méthodes sont difficilement intégrables et ne peuvent donc pas s'apparenter à un système embarqué, but de ces travaux.

Différentes méthodes optiques de transduction peuvent être utilisées. Nous pouvons répertorier l'ellipsométrie, ou encore l'une des plus connues, la résonance de plasmons de surface. Cette méthode est issue de la volonté d'amélioration du rapport signal à bruit de la mesure, de la possibilité de confiner des plasmons, ondes thermo-optique, et créer des conditions de résonance de surface. Pour cela, l'onde électromagnétique est confinée à la surface du dispositif sur laquelle les molécules à détecter vont se déposer. Ainsi, le bruit induit par les composés présents en volumes est minimisé.

Cette méthode, dont un schéma de principe est présenté en figure 1.2 (a), utilise un prisme sur lequel une fine couche de métal (or ou argent) est déposée. Dans la configuration de Kretschmann [25, 26], lorsqu'un faisceau lumineux atteint une couche de métal suffisamment fine pour confiner un gaz d'électrons à deux dimensions, à une longueur d'onde donnée, une onde électromagnétique évanescente est

générée à la surface du métal. Ce phénomène se produit au-dessus de l'angle de réflexion totale et nécessite une stratégie d'injection de l'onde électromagnétique appropriée pour atteindre la couche conductrice exploitant un prisme (configuration Kreschmann), réseau de diffraction ou champ proche (configuration Otto) [27, 28]. La génération de cette onde se traduit par une chute du coefficient de réflexion du vecteur d'onde répondant à la condition de réflexion. Le vecteur d'onde induisant ce couplage est dépendant des propriétés optiques de la couche mince adsorbée, ce qui donne donc deux paramètres sensibles : la longueur d'onde et l'indice optique de la couche et donc l'angle auquel la résonance des plasmons est enregistrée. La surface de métal est pourvue de récepteurs permettant de capter les espèces à détecter. Ces récepteurs permettent de faire évoluer l'état de surface de la couche métallique et donc l'indice optique à l'interface prisme/métal. La première application utilisant cette méthode pour la détection d'espèces chimiques fut réalisée en 1983 [29], alors que la première génération des plasmons de surface en utilisant la réflexion totale atténuée fut réalisée en 1968 [30]. Dès lors, le développement de cette méthode n'a pas cessé, donnant lieu à des transducteurs de plus en plus sophistiqués [31, 32, 33, 34]. Les plasmons de surface sont également utilisés pour effectuer de l'imagerie d'état de surface [35] de couches minces de métal. Cette spécificité peut également être utilisée pour la détection de pathogènes dans la nourriture [36]. Le principe de cette méthode repose sur l'excitation des plasmons de surface sur une surface plus grande comme nous pouvons le voir en figure 1.2 (b). La méthode consiste à utiliser un faisceau plus étendu en fréquence que pour le cas (a) afin de générer des plasmons de surface sur une plus grande superficie que dans le premier cas. Les plasmons sont détectés par l'intermédiaire d'une caméra. La surface où ceux-ci sont générés est fonctionnalisée à différents endroits, représentés en figure 1.2 (c), par différents anti-corps, ce qui permet la détection de différents types de molécules. La présence de molécules à l'interface s'oppose partiellement à l'excitation et au confinement des plasmons, et module ainsi la fonction spectrale du guide d'ondes. Cette modulation une fois analysée permet d'identifier l'origine des modifications ou leur nature.

L'imagerie par plasmons de surface permet donc d'effectuer une détection de plusieurs espèces chimiques sur un même échantillon lors d'une seule et unique mesure. L'identification des molécules est réalisée, par exemple, en utilisant différents anti-corps pour détecter différentes molécules et qui permet donc la détection de différents types de molécules. Le principal inconvénient est la difficulté du traitement du signal issu de la caméra afin d'en tirer une information quantitative sur les molécules recherchées.

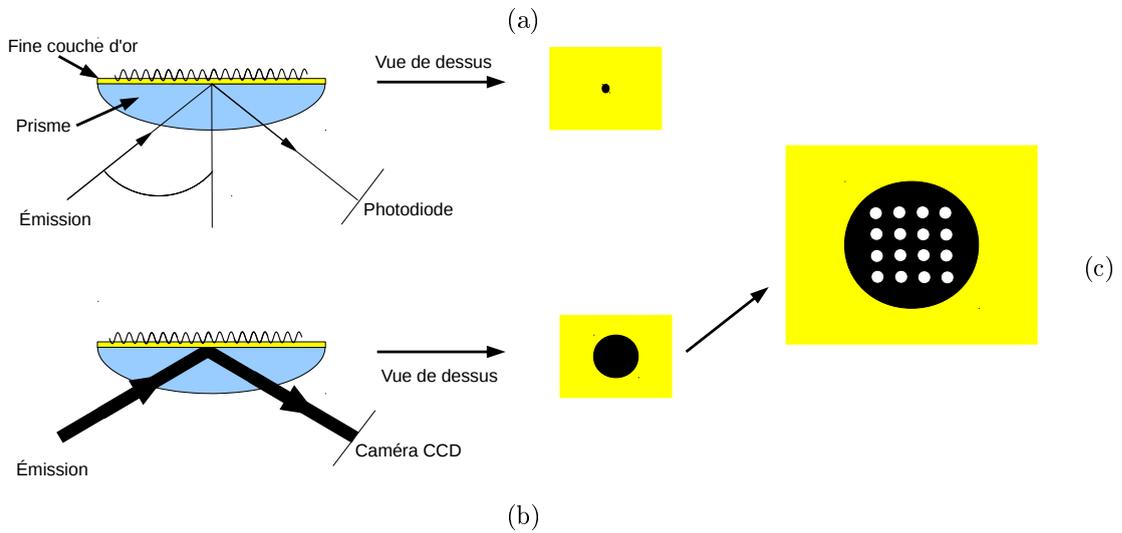


FIGURE 1.2 – Principe de fonctionnement de la méthode de mesure d'évolution de l'interface par plasmon de surface (a) et l'adaptation à l'imagerie (b) et l'adaptation à la détection de pathogènes (c).

1.2.2.2 Détection par méthode mécanique

La troisième méthode de transduction pour la détection d'espèces chimiques sur laquelle nous nous pencherons se fonde sur les ondes élastiques et sur leur sensibilité gravimétrique. Ces ondes sont caractérisées par leur vitesse de phase. De cette vitesse c et de la longueur d'onde λ imposée par l'excitation peut être déduite la fréquence f comme représentées par la relation (1.1).

$$c = \lambda f \quad (1.1)$$

Une onde élastique peut être guidée à une interface : elle se propage par exemple à la surface d'un matériau. La vitesse de phase de l'onde sera alors dépendante des propriétés des matériaux composant l'interface et de façon plus générale le guide d'onde (partie 1.3.2). Une onde élastique peut également être confinée dans un volume. Les modes du guide présentent alors des propriétés dépendantes des conditions limites de confinement de l'onde ainsi que des caractéristiques uniques du matériau (partie 1.3.1).

La façon la plus efficace de générer des ondes élastiques tout en minimisant l'encombrement du transducteur repose sur l'utilisation des effets piézoélectriques direct et indirect. La notion de piézoélectricité directe a été introduite en 1880 lorsque les frères Pierre et Jacques Curie ont observé l'effet pour la première fois. Il traduit le phénomène physique qui consiste à générer un signal électrique à partir d'une déformation mécanique d'un matériau cristallin. L'effet direct seul ne permet que

la mesure via un signal électrique des déformations que le cristal subit. L'effet piézoélectrique inverse annoncé par Gabriel Lippmann et vérifié par les frères Curie en 1881 [37], permet quant à lui la mise en vibration du réseau cristallin et vient ainsi compléter les outils nécessaires à la transduction. Cette réversibilité est liée à la nature linéaire de ce phénomène physique. Le développement des microtechniques dans le domaine de l'électronique a permis d'appliquer les méthodes de fabrication en salle blanche sur les matériaux piézoélectriques, donnant ainsi naissance à différents types de transducteurs à ondes élastiques comme nous allons le voir dans la suite de ce chapitre.

Avant cela, il est à noter que les ondes élastiques, qu'elles soient de surface ou de volume, sont caractérisées par une polarisation. Nous faisons face en effet à des ondes élastiques longitudinales ou transverses. Les ondes longitudinales provoquent une déformation du matériau dont la direction est identique à la direction de propagation de l'onde. Ce type d'onde n'est pas exploitable dans un milieu liquide puisque l'énergie mécanique se dissipe dans le milieu liquide sous forme de rayonnement par ondes progressives. Ce rayonnement est effectif lorsque la vitesse de l'onde élastique dans le matériau est supérieure à la vitesse de l'onde dans le milieu liquide. Cette condition est en général toujours respectée, ce qui nous conduit à affirmer tout au long de ce manuscrit que les ondes élastiques, dont la polarisation est normale au milieu liquide, ne sont pas exploitables. Dans le cas où la vitesse de l'onde élastique dans le matériau est inférieure à celle au sein du milieu liquide, alors une onde évanescente se propagera à la surface du matériau.

Les ondes transverses sont quant à elles exploitables dans les milieux liquides idéaux (non visqueux). Les déformations du matériau sont normales à la direction de propagation de l'onde transverse, ce qui a pour effet de générer une onde évanescente à la surface du transducteur, exploitable dans un milieu liquide, puisque idéalement, les ondes évanescentes ne portent pas d'énergie. En pratique les effets de viscosité absolue entraîne une dissipation d'une partie de l'onde dans le milieu [38].

1.3 Détection directe par ondes élastiques

Nous avons distingué divers groupes de transducteurs à ondes élastiques qui peuvent être utilisés pour la détection d'espèces chimiques dont nous allons développer un bref historique. Nous retiendrons les deux familles de transducteurs correspondant à une structure d'électrodes réalisée sur une seule face du matériau (peignes interdigités) ou à des électrodes en regard permettant spécifiquement l'excitation d'onde de volume. Comme nous le verrons, ces deux catégories utilisent des

techniques de fabrication différentes. Un indice de caractérisation des transducteurs à ondes élastiques, conçus pour la détection chimique, permettant la comparaison de dispositifs de géométries différentes et fonctionnant à des fréquences quelconques est la sensibilité gravimétrique. Nous définissons cette caractéristique S comme étant un indice liant le décalage relatif de la fréquence de fonctionnement $\frac{\Delta f}{f_0}$ du transducteur à la masse déposée Δm sur la surface A du transducteur.

$$S = \frac{\Delta f}{f_0} \times \frac{A}{\Delta m} \quad (1.2)$$

1.3.1 Ondes élastiques de volume : Microbalance à quartz – QCM (« Quartz Crystal Microbalance »)

Les capteurs à ondes élastiques de volume (BAW pour « Bulk Acoustic Wave ») sont historiquement les premiers à exploiter les ondes élastiques comme sonde de masse adsorbée. Le principe de fonctionnement de ces capteurs a été formalisé pour la première fois par Sauerbrey [39] en 1959. En figure 1.3 (a) est représenté un schéma de principe d'un dispositif exploitant des ondes élastiques de volume. Ce dispositif est composé d'un matériau piézoélectrique métallisé sur ses deux faces. Ce matériau est excité par un signal électrique appliqué entre les électrodes déposées sur chaque face du matériau. Cette structure, qui a vu le jour dès les premiers essais sur la piézoélectricité, s'est rapidement imposée pour la réalisation de résonateurs à ondes de volume.

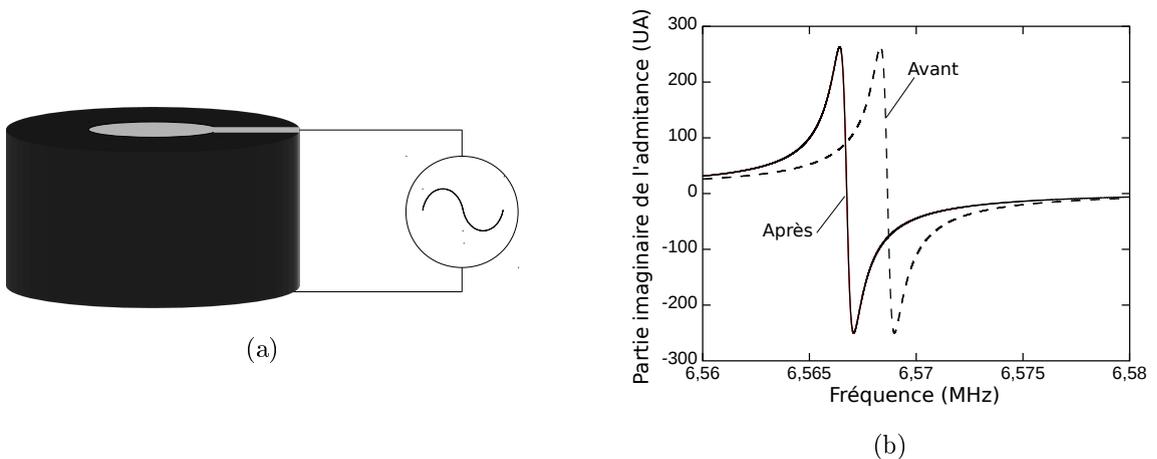


FIGURE 1.3 – Schéma représentant un dispositif à base d'ondes élastiques de volume, composé d'un matériau piézoélectrique en son centre et une électrode déposée sur chaque face (a). Représentation de l'effet d'un ajout de masse sur la fonction de transfert d'une QCM. En pointillé la partie imaginaire avant l'ajout d'une masse. En trait plein la partie imaginaire de la fonction de transfert après l'ajout de masse (b).

Dans cette configuration, l'application d'un champ électrique aux bornes du système d'électrodes entraîne une modification de l'état de polarisation statique du matériau piézoélectrique. Si le champ varie sinusoïdalement avec le temps, à une fréquence permettant de respecter les conditions de synchronisme de la structure données par le confinement d'un nombre impair de demi longueurs d'onde dans l'épaisseur du matériau piézoélectrique, nous observons un phénomène de résonance (Fig. 1.3 (b)) due à la réflexion des ondes sur les surfaces bornant l'empilement. L'efficacité du couplage entre l'excitation électrique et la propagation élastique dépend de la structure du transducteur, de la nature du matériau piézoélectrique et de la valeur des coefficients représentatifs de cet effet. La polarisation de l'onde dépend également de la structure du transducteur, de l'orientation et de la classe cristalline du matériau [40] mais peut généralement être purement longitudinale ou de cisaillement ou encore dans le cas général présenter un caractère quasi-transverse ou quasi-longitudinal (c'est-à-dire associant les différents termes du champ de déplacement avec prédominance de l'un d'entre eux).

Deux paramètres définissent les dispositifs à ondes élastiques, le coefficient de couplage et le facteur de qualité de la résonance. Le coefficient de couplage k^2 traduit la capacité du matériau à transformer une onde électromagnétique en une onde élastique. Le coefficient de couplage est défini (de façon approximative) par une constante, et les fréquences de résonance (f_r) et d'antirésonance (f_a) du dispositif tel que :

$$k^2 = \frac{\pi^2}{4} \times \frac{f_r - f_a}{f_r} \quad (1.3)$$

f_r est définie comme la fréquence à laquelle nous avons le maximum de la partie réelle de l'admittance et f_a la fréquence pour laquelle nous avons le maximum de la partie réelle de l'impédance de la réponse électrique en réflexion du résonateur à onde de volume.

Le facteur de qualité peut être défini par deux voies différentes. La première se base sur le paramètre S_{11} en dB de la réponse électrique de notre dispositif. La deuxième possibilité, décrite en figure 1.4, se fonde sur la partie réelle de l'admittance. Le facteur de qualité Q est alors défini ainsi :

$$Q = \frac{f_r}{\Delta f_{mi-hauteur}} \quad (1.4)$$

La sensibilité gravimétrique est définie par la relation (1.2), nous permettant de déterminer par l'expérience la sensibilité d'un capteur à base d'ondes élastiques en déposant à la surface de ce dernier une masse connue et en mesurant le décalage

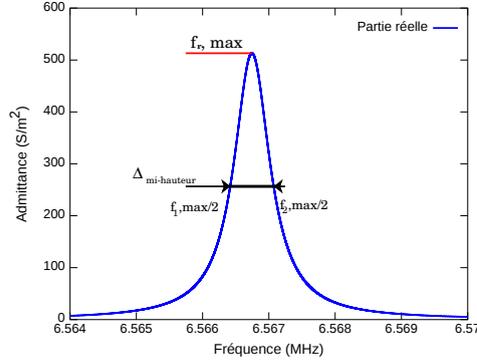


FIGURE 1.4 – Schématisation du calcul du facteur de qualité Q utilisant la relation (1.4) et la partie réelle de l'admittance de la réponse d'une QCM déjà utilisée pour la figure 1.3.

en fréquence. Une fois la sensibilité connue, nous pouvons connaître la masse adsorbée à la surface de notre dispositif par la mesure du décalage en fréquence. Une deuxième représentation de la sensibilité gravimétrique est utilisée lors de la simulation en une ou deux dimensions des dispositifs néanmoins équivalente à la formule de Sauerbrey. Dans ce cas, nous ne considérons plus une surface et une masse mais une densité volumique ρ et une épaisseur Δe de la couche adsorbée, soit dans un modèle perturbatif où $\Delta m = A\rho\Delta e$:

$$S = \frac{\Delta f}{f_0} \times \frac{1}{\rho \times \Delta e} \quad (1.5)$$

Les relations (1.2) et (1.5) nous permettent d'établir de façon expérimentale ou par le calcul la sensibilité gravimétrique de résonateurs à ondes élastiques. Les travaux de Sauerbrey ont permis d'exprimer cette sensibilité en fonction des propriétés des matériaux en éliminant les variations de fréquence Δf et de masse Δm ou d'épaisseur Δe . Le raisonnement de Sauerbrey est le suivant :

Soit une microbalance d'épaisseur totale e et fonctionnant à la fréquence f_0 pour une longueur d'onde élastique $\lambda = 2 \times e$, la sensibilité gravimétrique s'écrit :

$$S = \frac{\Delta f}{f_0} \times \frac{2}{\rho \times \Delta \lambda} \quad (1.6)$$

De plus, (1.1 qui se différencie en $\Delta f/f_0 = \Delta \lambda/\lambda$ puisque la vitesse c de l'onde élastique est supposée constante. Nous obtenons :

$$S = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \times \frac{2}{\rho \times \Delta \lambda} = \frac{2}{\rho \lambda} = \frac{2f}{\rho c} \quad (1.7)$$

La relation (1.7) exprime la sensibilité gravimétrique indépendamment de la masse et de la surface de la microbalance.

L'approche de Sauerbrey est d'exprimer la sensibilité gravimétrique d'une microbalance à quartz en éliminant les variations infinitésimales telles que Δf et $\Delta\lambda$, qui ne sont déterminées que par la voie expérimentale. En éliminant ces variations par une approche perturbative et valable uniquement si l'épaisseur de la couche adsorbée Δe est petite devant la longueur d'onde λ et donc de l'épaisseur de la QCM, permet de supposer que $\frac{\Delta e}{e} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta f}{f}$. La forme analytique obtenue permet d'exprimer la sensibilité gravimétrique seulement en fonction des paramètres géométriques de la QCM et des propriétés physiques du quartz.

Au-delà de cette approche perturbative, notons également l'utilisation des QCMs pour la détermination de la viscosité d'un matériau [41, 42] dont une approche théorique est présentée par Bénes [43]. La détermination de la viscoélasticité ne peut toutefois pas s'appuyer sur l'approximation de Sauerbrey, car par définition de cette approximation, le matériau déposé sur l'électrode est réduit à avoir les mêmes propriétés que le matériau siège de l'excitation d'ondes élastiques. La méthode utilisée pour la détermination de la viscoélasticité nécessite l'introduction de plusieurs principes. Une onde élastique voit la fréquence de résonance dépendante du matériau au sein duquel elle est confinée. Les caractéristiques à prendre en compte sont dimensionnelles et structurelles comme nous pouvons le voir dans l'équation définissant la fréquence de résonance f_Q d'une QCM dont le matériau piézoélectrique utilisé est le quartz :

$$f_Q = \frac{1}{2l_Q} \times c \quad (1.8)$$

où la vitesse de phase de l'onde $c = \sqrt{\frac{C_Q}{\rho_Q}}$ avec l_Q et ρ_Q respectivement l'épaisseur et la densité du matériau dans lequel l'onde est confinée et C_Q une constante de raideur équivalente du matériau (ici le quartz) pour le type d'onde confinée et dépendant de l'orientation cristalline. Notons que f_Q est la fréquence de résonance fondamentale de la microbalance. Les microbalances à quartz possèdent d'autres fréquences de résonance, correspondant aux harmoniques de la fréquence fondamentale. La sensibilité gravimétrique des harmoniques sera abordée à la fin de ce chapitre.

La sensibilité gravimétrique d'une microbalance à quartz est essentiellement limitée par son épaisseur qui conditionne la longueur d'onde et fixe ainsi la fréquence du mode fondamental. Plus cette longueur d'onde est faible, plus l'onde élastique sera perturbée par une couche d'épaisseur donnée à la surface de la microbalance. Des méthodes de fabrication en salle blanche permettent d'affiner l'épaisseur des QCMs pour atteindre des fréquences fondamentales qui peuvent aller de 50 à 700 MHz comme le propose la société XECO [44], spécialisée dans l'usinage de quartz par bains chimiques. Dernièrement, des études [45] ont été menées afin de réaliser des

QCMs d'épaisseur très fine (25 à 50 μm) par DRIE (Deep Reactive Ion Etching). L'amincissement des microbalances à quartz a l'inconvénient de rendre les dispositifs plus fragiles du fait de leur épaisseur. Des ondes de volume peuvent cependant être excitées à plus haute fréquence (> 1 GHz) grâce aux structures dites FBAR pour Film Bulk Acoustic wave Resonator, résonateur à ondes de volume sur film mince, comme nous le verrons par la suite. Avant cela, nous allons nous intéresser aux ondes élastiques de surface.

1.3.2 Ondes élastiques de surface

Historiquement, les ondes élastiques de volume ont été les premières à être développées, mais un autre type d'ondes élastiques a été utilisé pour la transduction de phénomènes physiques, en particulier les ondes élastiques de surface ou SAW pour Surface Acoustic Wave. L'énergie des ondes élastiques n'est ici plus confinée dans le volume comme précédemment mais guidée à la surface du dispositif, dans une épaisseur de quelques longueurs d'onde suivant la nature du mode exploité. La proximité de l'énergie à la surface permet d'être très sensible aux effets de surface et ce d'autant plus que la longueur d'interaction est importante. Nous distinguons ici deux catégories d'ondes de surface : les ondes de Rayleigh et les ondes de Love [40, 46]. Nous nous concentrerons principalement dans la suite de cette partie sur la dernière catégorie, puisqu'utilisée dans nos travaux de recherche et dont la réalisation est maîtrisée au sein de notre équipe.

Les ondes élastiques de surface peuvent être avantageusement générées par l'intermédiaire de peignes métalliques interdigités, selon une méthode mise au point, par White et Voltmer dans les années 1960 [47], afin de générer et détecter les ondes élastiques à l'aide d'un transducteur réalisé sur une seule et même surface.

Au-delà du type d'ondes générées, notons également que les dispositifs à ondes élastiques de surface sont principalement utilisés comme filtres de fréquence ou encore comme résonateurs [48, 49, 50]. Dans notre cas, nous nous intéressons aux lignes à retard au sein desquelles des ondes élastiques de surface se propagent d'un transducteur d'entrée vers un transducteur de sortie, dont un schéma de principe se trouve en figure 1.5 (a).

Le principe d'une ligne à retard consiste à générer et détecter des ondes élastiques de surface par l'intermédiaire de peignes interdigités. Ces ondes sont excitées par un premier peigne, se propagent à la surface du dispositif et excitent d'autres peignes interdigités. Ces derniers permettent d'obtenir un signal électrique donnant une image de l'onde propagée. Le temps de propagation de l'onde élastique entre les peignes

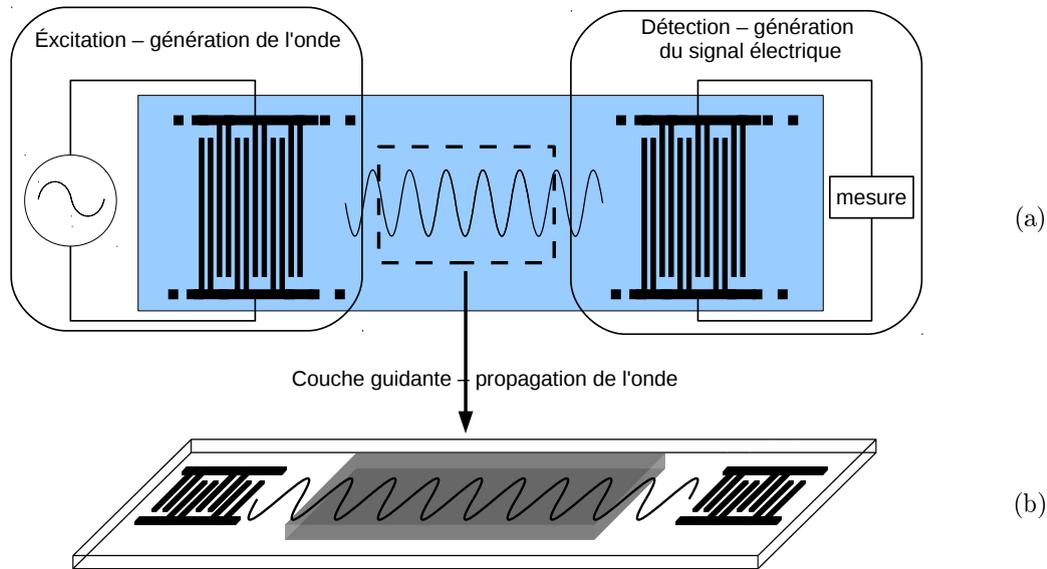


FIGURE 1.5 – Principe de fonctionnement d'une ligne à retard à base d'ondes élastiques de surface (a) et spécification à la génération de l'onde de Love (b).

interdigités d'entrée et de sortie dépend de la vitesse de phase de l'onde élastique, elle-même imposée par le substrat utilisé, ainsi que de la distance parcourue et des conditions limites de propagation de l'onde.

Le principe de fonctionnement des peignes interdigités est représenté en figure 1.6 (a et b). Cette méthode consiste à appliquer une alternance de tension positive et négative selon un motif périodique afin de générer une onde élastique à la surface du dispositif [51]. De ce fait, la périodicité spatiale des peignes interdigités impose la longueur d'onde de l'onde élastique générée et donc la fréquence, puisque la vitesse de phase du mode ainsi excité est déterminée par le matériau dans lequel l'onde se propage.

Nous allons maintenant mettre en avant une approche que l'on retrouve dans [52] qui permet la description de phénomènes observés expérimentalement lors de l'utilisation de peignes interdigités et l'application au cas des lignes à retard. Nous nous limitons à cette approche qui est certes incomplète, ne prenant pas en compte tous les phénomènes physiques tels que le phénomène de Bragg dans un réseau périodique, mais permet tout de même de décrire un phénomène physique tout en restant ouvert à la compréhension pour tous.

En figure 1.6 (a) est représenté un schéma de principe utilisé pour la génération d'ondes élastiques par peignes interdigités simples. Cette configuration, pour la génération d'une onde élastique de longueur d'onde λ , se fonde sur des électrodes en peignes interdigités de largeur $\lambda/4$ et espacées d'une distance de $\lambda/4$. Ces peignes sont en métal afin d'imposer un potentiel électrique à la couche piézoélectrique. Ces

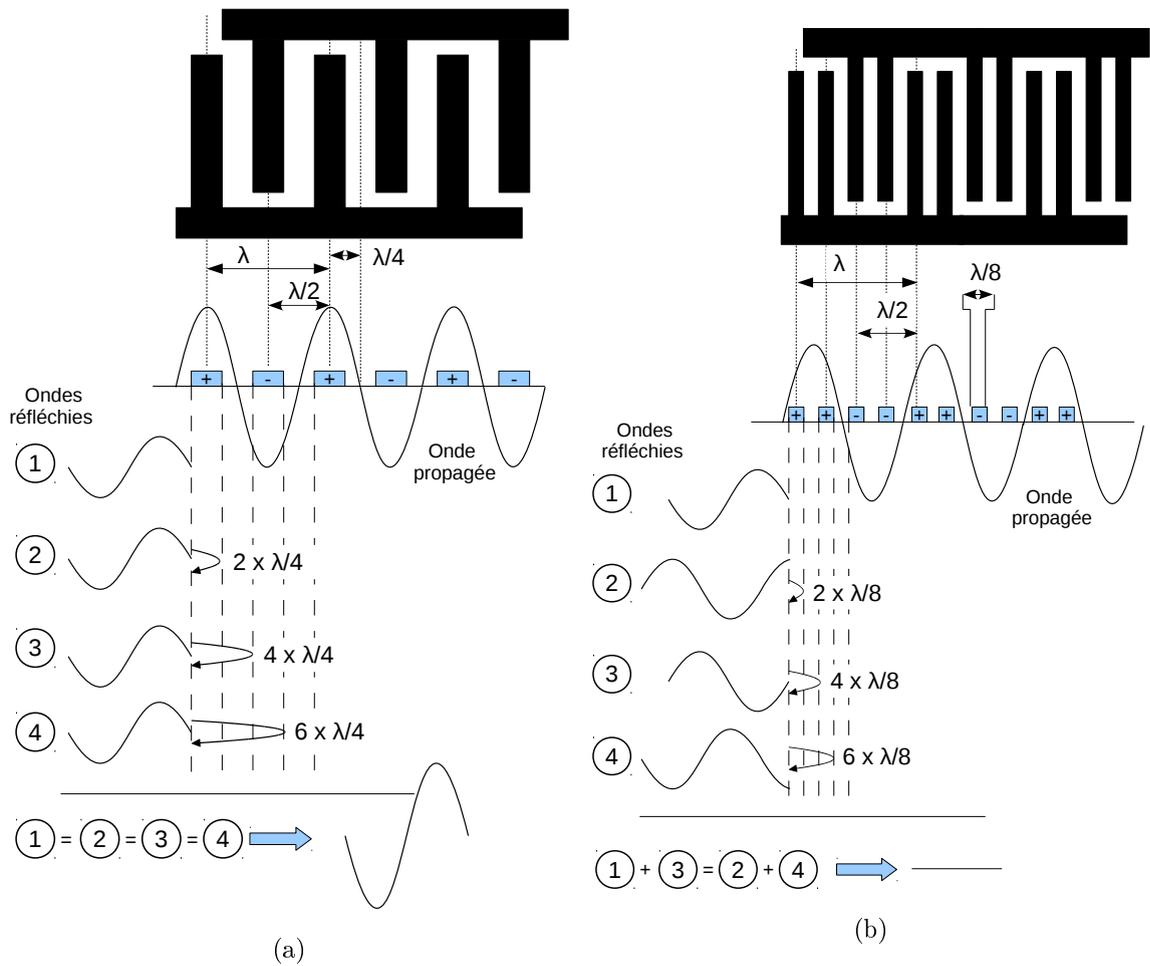


FIGURE 1.6 – Principe de fonctionnement des peignes interdigités présentant les ondes réfléchies interférant de manière constructive pour la configuration de peignes à simples doigts (a) et les ondes réfléchies interférant de manière destructive pour la configuration de peignes à doubles doigts (b).

électrodes engendrent une discontinuité de l'impédance acoustique vue par l'onde élastique générée. Ceci a pour effet d'engendrer des réflexions mécaniques de cette onde sur les peignes (condition de Bragg). Dans la configuration à simples doigts, ces réflexions sont constructives comme le démontre Campbell [53]. Il est montré que le passage de vitesse élevée à vitesse lente de l'onde élastique (sans métal \rightarrow avec métal) crée une onde réfléchie qui n'est pas déphasée par rapport à l'onde mécanique incidente. Le passage de vitesse lente à vitesse élevée (avec métal \rightarrow sans métal) de l'onde propagée crée un déphasage de 180° de l'onde réfléchie par rapport à l'onde incidente. Dans un modèle phénoménologique où l'on se fonde sur une analyse de propagation sur réseau périodique infini, on définit un centre de réflexion au milieu de l'électrode réfléchissante lorsque la condition de Bragg est satisfaite. Selon cette approche, la réflexion de l'onde s'accompagne d'une rotation de phase de $\pi/4$.

Ce phénomène peut être expliqué suivant la description précédente par l'interaction entre les contributions diffractées à chaque rupture d'impédance acoustique. Cela ne suffit pas pour définir le déphasage de l'onde réfléchie. Nous devons prendre en compte le temps de vol de l'onde incidente d'une part et réfléchie d'autre part. Dans le cas de l'onde numéro 2 (Fig.1.6,a), le temps de vol à prendre en compte correspond à la distance parcourue par l'onde ($2 \times \lambda/4$) à la vitesse de phase c de l'onde dans le milieu ($t_{vol} = \frac{2 \times \lambda/4}{c}$). Ceci correspond à un déphasage supplémentaire de 180° , totalisant un déphasage de 360° par rapport à l'onde réfléchie numéro 1 qui, elle, ne subit aucun déphasage. Ces deux ondes sont donc constructives car finalement non déphasées l'une par rapport à l'autre. Ce processus se répète pour les ondes 3 et 4 et pour toutes les électrodes utilisées. Pour l'onde réfléchie numéro 3, seul le déphasage dû au parcours de l'onde est à prendre en compte, correspondant ici à 360° pour une distance parcourue de $4 \times \lambda/4$. Pour l'onde réfléchie numéro 4 il faut dans un premier temps prendre en compte le déphasage (180°) dû au changement d'impédance acoustique. Nous devons ensuite ajouter à ce déphasage, celui induit par le temps de vol de l'onde pour un parcours de $6 \times \lambda/4$ (540°), pour un total de 720° . Tous ces déphasages nous indiquent que toutes les ondes réfléchies sont en phase et donc constructives. Le spectre de raies ainsi généré est inapproprié pour les applications visant en l'identification de la vitesse de l'onde par mesure de déphasage dans une configuration de ligne à retard (Fig. 1.5(a)).

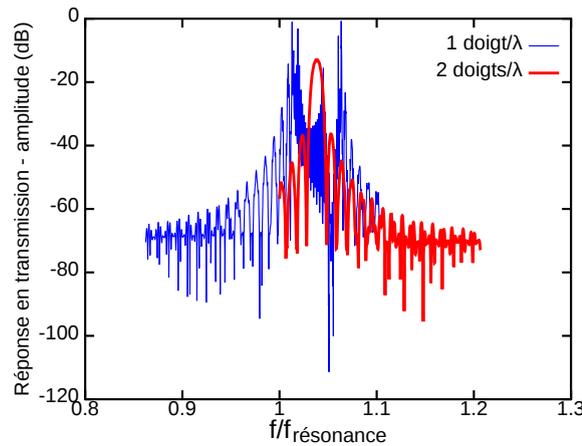


FIGURE 1.7 – Réponse électrique en transmission d'une ligne à retard à base d'ondes élastiques de surface pour un doigt par longueur d'onde (bleu) et deux doigts par longueur d'onde (rouge).

La réflexion des ondes a pour conséquence de perturber la propagation de l'onde incidente et donc de dégrader la réponse du dispositif [54], comme nous pouvons le constater sur la figure 1.7. Pour éviter ces interférences constructives des ondes élastiques, une autre configuration des peignes interdigités est utilisée (Fig. 1.6 (b)). La

particularité de cette méthode réside dans la présence de quatre doigts par longueur d'onde en imposant deux doigts consécutifs au même potentiel électrique. Ceci a pour conséquence la modification du déphasage des ondes réfléchies que nous avons précédemment calculé. Dans ce nouveau cas, nous obtenons les ondes réfléchies 1 et 3 en opposition de phase, tout comme les ondes 2 et 4, ce qui a pour conséquence que les ondes réfléchies interfèrent de façon destructive. Dans cet exemple, le déphasage de l'onde numéro 3 par rapport à l'onde réfléchie numéro 1 ne dépend que du temps de vol de l'onde incidente et de l'onde réfléchie, induit par la distance parcourue qui est de $4 \times \lambda/8$, correspondant à un déphasage de 180° . De même pour les ondes réfléchies 2 et 4 qui sont en opposition de phase pour les mêmes raisons. Cette configuration (quatre doigts par longueur d'onde) a l'avantage d'optimiser la linéarité de la relation phase/fréquence, mais nécessite une résolution deux fois plus élevée de la lithographie pour la réalisation de ces peignes.

Beaucoup d'études ont été faites sur les peignes interdigités pour optimiser cette technique de génération d'ondes élastiques. De ce fait, beaucoup de variantes peuvent être répertoriées [52], mais nous nous limiterons à la structure de figure 1.5 dans le cadre de nos travaux.

Comme nous l'avons dit précédemment, différentes catégories d'ondes peuvent être générées dont les polarisations sont distinctes. Les ondes de Rayleigh ont une polarisation elliptique [55, 56]. La composante longitudinale, normale à la surface, limite l'utilisation des ondes de Rayleigh à des milieux non visqueux. En effet cette composante longitudinale dissipe son énergie dans les milieux visqueux. De ce fait, l'onde cesse d'exister car elle a besoin de ses deux composantes pour se propager. Les ondes de Love présentent une composante unique, purement transverse et orthogonale à la propagation de l'onde et parallèle à la surface. Cette onde est confinée à la surface par l'utilisation d'une couche dite guidante 1.5 (b). En effet, le transducteur engendre ce type d'onde qui n'est pas un mode de surface pour la plupart des matériaux, ce qui implique la nécessité de la couche guidante pour guider l'onde. L'amplitude de l'onde est maximale dans la couche guidante, et décroît dans l'épaisseur du substrat [57]. L'onde évanescence ainsi générée permet de sonder la surface du dispositif et permet l'utilisation des ondes de Love dans les milieux liquides. La sensibilité gravimétrique des ondes de Love est plus élevée que celle des ondes de Rayleigh, puisque l'énergie de l'onde élastique est confinée à la surface du dispositif [58]. La fréquence de fonctionnement des dispositifs à ondes de Love peut aller de 10 MHz à 500 MHz. Il a été montré ces dernières années que les ondes de Love peuvent être utilisées à des fréquences allant au-delà du GHz [59] et atteignent alors des sensibilités gravimétriques de 40 000 à 80 000 cm^2/g . En dehors de ce cas parti-

culier, la sensibilité gravimétrique obtenue lors de l'utilisation d'ondes élastiques de surface sont de l'ordre de 200 à 600 cm^2/g .

1.3.3 Ondes élastiques de volume : FBAR

Les résonateurs FBAR consistent en une très fine couche de matériau piézoélectrique excitée de part et d'autre par des électrodes en métal. Cette approche est prometteuse du point de vue de la miniaturisation et de la fréquence de fonctionnement, supérieure au GHz. Les résonateurs FBAR se fondent sur le même principe de fonctionnement que les microbalances à quartz. Cependant, ces résonateurs exploitent généralement des ondes élastiques longitudinales compte tenu de l'orientation cristalline du nitrure d'aluminium (AlN), matériau piézoélectrique le plus couramment utilisé pour la réalisation de FBARs. Cette polarisation ne permet donc pas d'utiliser des transducteurs FBAR dans les milieux liquides contrairement aux microbalances à quartz qui exploitent les ondes élastiques transverses. La distinction entre FBARs et QCMs se fait sur l'épaisseur de la couche piézoélectrique ainsi que sur les méthodes de fabrication. Les résonateurs FBAR ont été développés entre autres par Lakin durant les années 1980 [60] grâce aux avancées des technologies des microtechniques en salle blanche qui ont permis de telles réalisations. Nous distinguons deux méthodes de fabrication, l'une fondée sur le dépôt du matériau piézoélectrique en une couche mince, la seconde, peu courante, exploitant le rodage et le polissage d'une couche de matériau piézoélectrique reportée sur un substrat [61]. Chacune de ces deux méthodes nécessite le maintien mécanique du résonateur afin qu'il puisse être, dans un premier temps fabriqué et dans un deuxième temps, intégré dans un système pour utilisation.

En figure 1.8, nous montrons un exemple de fabrication de résonateur FBAR [62], utilisant l'amincissement (c) de la couche piézoélectrique suite au collage (b) du substrat pour le maintien réalisé après le dépôt de l'électrode inférieure (a).

La méthode schématisée en figure 1.9 regroupe trois catégories de FBAR. La réalisation de ces dispositifs commence par une même étape (a), le dépôt d'une électrode sur un substrat, recouverte par le matériau piézoélectrique également déposé, sur lequel est ajoutée la seconde électrode. Nous obtenons ici un FBAR composite, qui en dépit d'un faible coefficient de couplage électromécanique, présente un facteur de qualité de la résonance permettant d'envisager son utilisation pour des oscillateurs [60]. De ce dispositif, le substrat peut être gravé partiellement (b) ou complètement (c) pour obtenir une structure de membrane semblable à celle de la figure 1.8. La structure (b) présente l'avantage d'être plus solide que la structure (c). Cependant, la structure (c) où seule la couche piézoélectrique est présente, donne

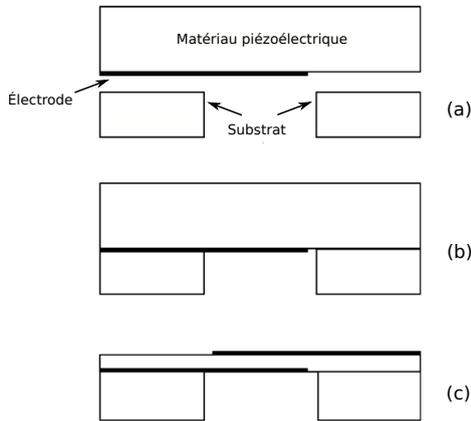


FIGURE 1.8 – Étapes de fabrication de FBAR par amincissement [61]. (a) dépôt d'une électrode inférieure. En (b) collage du substrat sur la couche piézoélectrique, (c) amincissement de la couche piézoélectrique.

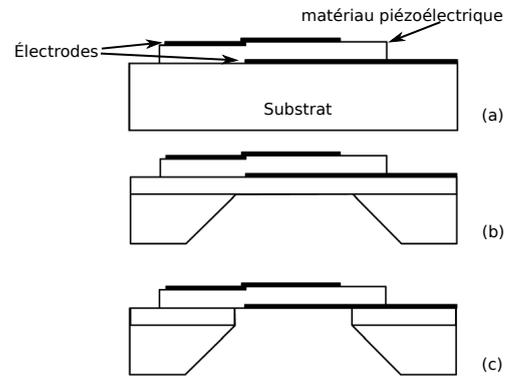


FIGURE 1.9 – Étapes de fabrication de FBAR par dépôt en couche mince du matériau piézoélectrique [61]. (a) dépôt d'une électrode inférieure sur le substrat servant de support, suivi du dépôt du matériau piézoélectrique en couche mince sur lequel est déposée l'électrode supérieure. (b) gravure partielle du substrat ou (c) complète.

lieu à un résonateur à mode pur, non perturbé par le substrat.

La montée en fréquence de fonctionnement est l'objectif principal de l'utilisation de FBAR. Celle-ci s'obtient par le choix de l'épaisseur de la couche piézoélectrique, comme nous venons de le voir, mais aussi par un choix judicieux de matériau. En effet, ce dernier doit pouvoir être aminci ou bien déposé en fine couche. Selon cette dernière approche, deux matériaux sont généralement utilisés, l'oxyde de zinc (ZnO) et le nitrure d'aluminium (AlN). Ce dernier permet de générer des ondes élastiques dont la vitesse de propagation est de 11500 m/s, alors que le ZnO ne permet d'atteindre que des vitesses de l'ordre de 6000 m/s soit pratiquement la moitié. En conséquence, l'utilisation de l'AlN permet une épaisseur de la couche piézoélectrique deux fois supérieure à celle du ZnO pour obtenir la même fréquence de résonance. Cela diminue donc la contrainte technologique liée au dépôt de la couche piézoélectrique.

La détermination de la sensibilité gravimétrique d'un résonateur FBAR n'est pas aussi simple que dans le cas d'une microbalance à quartz. Ici, l'épaisseur de la couche piézoélectrique est très fine, de l'ordre de $2\ \mu\text{m}$, rendant ainsi l'épaisseur des électrodes non négligeables, de l'ordre de 10 % de la couche piézoélectrique. De plus, la nature et l'épaisseur du substrat, dans le cas de FBARs composites, affectent la sensibilité gravimétrique du résonateur. Une étude a été menée [63] pour qualifier

l'influence des matériaux utilisés sur la sensibilité gravimétrique d'un résonateur composite FBAR dont la couche piézoélectrique est en AlN. Il a été montré que la sensibilité gravimétrique peut atteindre $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ pour une structure optimisée. De plus, les FBARs composites permettent d'effectuer une mesure gravimétrique compensée des effets de température [64, 65] par un choix approprié d'orientation cristalline des matériaux utilisés.

Les résonateurs FBAR offrent une sensibilité gravimétrique intéressante, mais restent tout de même fragiles (hormis le cas des SMRs – Solidity Mounted Resonator). La réalisation par dépôt en couche mince de l'AlN ne permet pas, généralement, d'exploiter les ondes élastiques transverses, ce qui ne permet pas d'exploiter les résonateurs FBARs pour la détection en milieux liquides. Ces limitations font que les résonateurs FBARs sont très peu développés pour la détection d'espèces chimiques en phase liquide malgré leur sensibilité gravimétrique.

1.3.4 Ondes élastiques de volume : HBAR – (« High overtone Bulk Acoustic wave Resonator »)

Les résonateurs HBARs sont fondés sur la même structure qu'un résonateur FBAR composite. Ils se composent donc d'une couche piézoélectrique déposée sur un substrat. La grande différence réside dans l'épaisseur des couches utilisées. Le substrat utilisé est choisi pour ses faibles pertes acoustique, ce qui permet de maximiser le facteur de qualité de la résonance.

Un schéma de principe se trouve en figure 1.10 sur lequel est représentée la structure d'un résonateur HBAR ainsi que la partie réelle de l'admittance d'une réponse en réflexion d'un tel résonateur.

Comme nous pouvons le voir en figure 1.10 (a), la structure HBAR permet d'obtenir beaucoup d'harmoniques. Nous observons une enveloppe (ou modes) qui est imposée par la couche piézoélectrique, de par son épaisseur (e_{piezo}) et la vitesse de propagation de l'onde élastique en son sein. Dans cette enveloppe, nous retrouvons les résonances imposées par le substrat. L'espacement spectral entre les résonances (Fig. 1.10, b) est dû à l'épaisseur du substrat et à la vitesse de propagation de l'onde ($\Delta f_{harmonique} = \frac{c}{2e_{substrat}}$). Il est à noter que plus le substrat est fin, plus les résonances seront espacées dans le spectre. La génération de toutes ces résonances peut être dans certains cas un avantage, pour la montée en fréquence par exemple, mais la proximité des résonances peut rendre difficile l'exploitation de ces dernières pour des applications d'oscillateurs. La couche piézoélectrique sert de pompe aux modes de volume du substrat, comme dans une cavité laser.

L'une des premières applications du HBAR est de servir de résonateur pour être

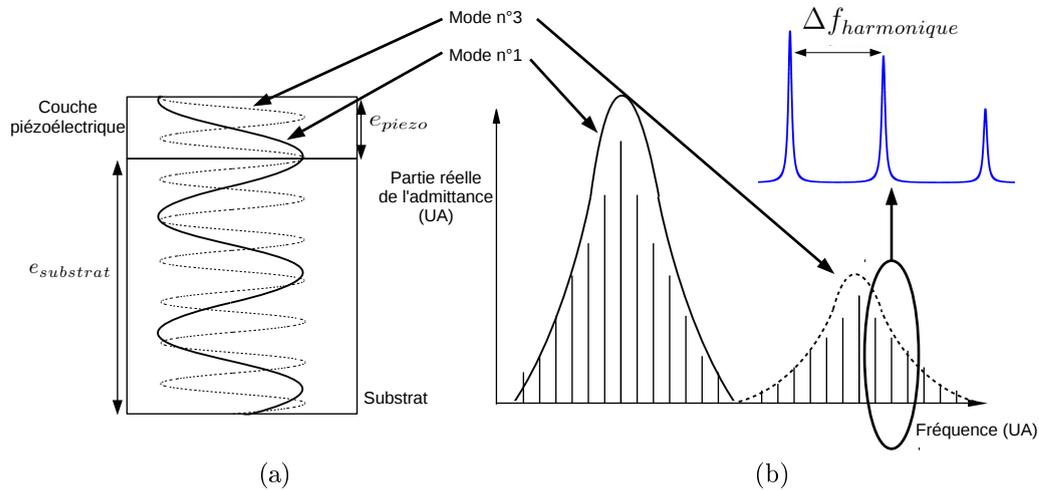


FIGURE 1.10 – Schéma représentant le principe de fonctionnement d'un résonateur HBAR (a) et la partie réelle de l'admittance d'un tel dispositif (b).

utilisé comme source [66] à des fréquences allant de 1 à 5 GHz. Dans cette optique, des études ont été réalisées sur la stabilité en fréquence d'oscillateurs utilisant des résonateurs HBARs [67], ainsi que sur l'amélioration de cette stabilité [68]. Les HBARs ont également été utilisés pour des applications de filtrage [69]. Pour ces applications, résonateur ou filtre, le HBAR peut être utilisé en simple port, correspondant au schéma de la figure 1.10, ou en double port comme représenté dans le schéma en figure 1.11. Dans ce cas, deux électrodes en métal sont déposées sur la couche piézoélectrique [70].

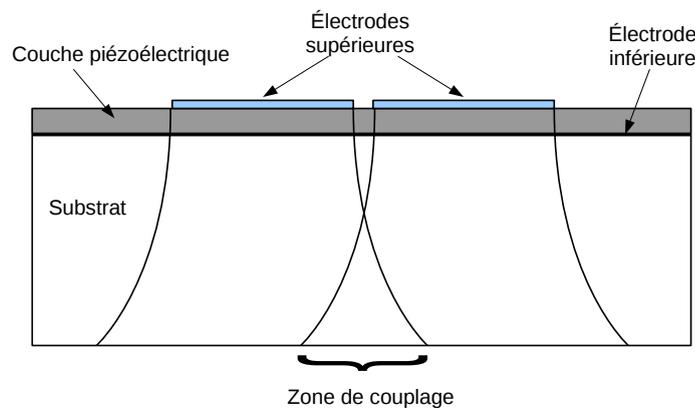


FIGURE 1.11 – Principe de fonctionnement de deux résonateurs HBAR couplés pour l'utilisation en double port.

L'onde élastique générée se propage dans tout le substrat et par couplage mécanique, génère un signal électrique sur la deuxième électrode grâce à la couche piézoélectrique. L'électrode inférieure, située entre la couche piézoélectrique et le

substrat peut être utilisée soit à un potentiel de référence, soit rester à un potentiel flottant [71].

Le HBAR n'est pas limité à l'utilisation d'AlN ou de ZnO pour la couche piézo-électrique. Cette dernière peut se composer de niobate de lithium (LiNbO₃), ce qui permet de générer des ondes de cisaillement exploitables dans les milieux liquides contrairement aux ondes longitudinales. L'utilisation du LiNbO₃ comme couche piézoélectrique associée à un substrat de quartz, permet, par un choix d'orientation cristalline, d'obtenir un résonateur compensé des effets de température, ou bien d'augmenter la dérive fréquentielle du résonateur en fonction de la température pour en faire un thermomètre [70]. Des études ont également été réalisées pour l'exploitation des résonateurs HBARS pour la détection de gaz [72]. Les résultats présentent une sensibilité maximale à une épaisseur de la couche sensible donnée par rapport à la longueur de l'onde élastique générée.

Compte tenu du grand nombre d'harmoniques présents dans la réponse d'un HBAR (Fig. 1.10), intéressons nous à la sensibilité gravimétrique pour chacun d'entre eux. À l'harmonique n peut être calculée cette sensibilité par l'approximation de Sauerbrey. La fréquence de résonance peut alors s'écrire sous cette forme :

$$f_n = \frac{n}{2l} \times c \quad (1.9)$$

avec n un entier naturel supérieur à zéro, l l'épaisseur du matériau et c la célérité de l'onde dans ce dernier.

Précisons que seules les fréquences pour n impair sont générées par la couche piézoélectrique ce qui donne une enveloppe définie par les harmoniques impairs. Les ondes stationnaires au sein du volume sont générées pour n entier naturel strictement supérieur à zéro.

Si nous appliquons l'approximation de Sauerbrey pour le cas de l'harmonique n , nous avons l'épaisseur de la structure qui vaut $e = \frac{n\lambda_n}{2}$ et la fréquence de résonance $f_n = \frac{c}{\lambda_n}$. L'équation 1.5 devient :

$$S = \frac{\Delta f_n}{f_n} \times \frac{2}{\rho n \Delta \lambda_n} = \frac{\Delta \lambda_n}{\lambda_n} \times \frac{2}{\rho n \Delta \lambda_n} = \frac{2}{\rho \lambda_n n} \quad (1.10)$$

De plus, la longueur d'onde à l'harmonique n vaut $\lambda_n = \frac{\lambda_1}{n}$, d'où :

$$S = \frac{2}{\rho \lambda_n n} = \frac{2}{\rho \lambda_1} \quad (1.11)$$

Nous obtenons donc que la sensibilité gravimétrique, d'après l'approximation de Sauerbrey, est indépendante de l'harmonique auquel est effectuée la mesure. Cepen-

dant, la montée en fréquence affecte la profondeur de pénétration de l'onde évanescente générée à la surface de la zone sensible.

En effet, la profondeur σ de pénétration de l'onde évanescente dépend de la fréquence d'excitation :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\mu_l}{\pi f_n \rho_l}} \quad (1.12)$$

avec μ_l et ρ_l respectivement la constante de viscosité de cisaillement et densité du matériau visqueux dans lequel l'onde évanescente est générée. L'équation 1.12 issue de [73], nous indique que σ diminue lorsque la fréquence d'excitation de l'onde élastique augmente. Nous pouvons en déduire que l'approximation du modèle perturbatif de Sauerbrey nous limite dans ce cas. La profondeur de pénétration de l'onde n'est plus négligeable devant la longueur d'onde : $\sigma = \sqrt{\frac{\mu_l}{\pi f_n \rho_l}}$ et $\lambda_n = \frac{c}{f_n}$

d'où

$$\frac{\sigma}{\lambda_n} = \sqrt{\frac{\mu_l}{\pi f_n \rho_l}} \times \frac{f_n}{c} \propto \sqrt{f_n} \quad (1.13)$$

Le changement de mode de fréquence d'excitation du matériau piézoélectrique permet de sonder une épaisseur différente à la surface de la zone sensible et ainsi établir la relation de dispersion du milieu sondé (si le milieu est homogène), ou identifier la contribution de diverses couches si l'adsorption est hétérogène. Pour un milieu homogène, il est par exemple possible de déterminer des paramètres variant avec la fréquence. Pour un milieu homogène globalement, nous pourrions sonder l'évolution des propriétés à différentes profondeurs.

Nous venons de décrire rapidement le concept du résonateur HBAR qui sera repris de façon plus détaillée dans le chapitre suivant.

1.4 Conclusion

Nous avons décrit différents types de transducteurs utilisés pour la détection d'espèces chimiques, que ce soit par méthodes électrochimique, optique et mécanique. Nous avons également introduit et défini le terme de sensibilité gravimétrique, notion utilisée tout au long de ces travaux. Nous comparons ici la sensibilité gravimétrique des dispositifs à plasmons de surface et à ondes élastiques ainsi que leur fréquence de fonctionnement et les différents avantages et inconvénients des dispositifs.

Nous avons également abordé l'exploitation des dispositifs dans les milieux liquides et mis en avant les difficultés d'utilisation des capteurs à base de résonateurs FBAR dans ces milieux alors qu'ils sont très sensibles aux effets de masse.

TABLE 1.1 – Tableau répertoriant la sensibilité gravimétrique de différents dispositifs à plasmons de surface ou ondes élastiques, ainsi que la fréquence de fonctionnement et les différents avantages et inconvénients des méthodes ainsi que les limites de détection.

dispositifs	fréquence de fonctionnement	sensibilité gravimétrique	inconvénients	avantages	limite de détection
SPR	optique	non applicable	sensible à l'indice optique	simplicité sensibilité robuste - coût	1 ng/cm ²
QCM	5-20 MHz	15 cm ² /g	épaisseur de la structure	simplicité robuste coût	2 ng/cm ²
SAW	50-200 MHz	100-500 cm ² /g	résolution de la lithographie	sensibilité et robustesse	20 ng/cm ²
FBAR	1-10 GHz	500-3000 cm ² /g	fragile et milieux liquides	sensibilité gravimétrique et fréquence	10 pg/cm ²
HBAR	100-10000 MHz	à déterminer	à déterminer	à déterminer	à déterminer

Les résonateurs HBAR peuvent apporter une solution viable à ce problème : les matériaux piézoélectriques utilisés permettent de générer des ondes élastiques transverses et leur grande plage de fonctionnement spectrale permet de sonder différentes épaisseurs de couche adsorbée ou de déterminer des caractéristiques dépendant des fréquences d'excitation.

Au sein du chapitre suivant, nous allons décrire plus concrètement le principe d'un résonateur HBAR ainsi que les outils mis en œuvre pendant ces travaux pour la simulation de son comportement et en particulier pour la détermination de sa sensibilité gravimétrique.

Chapitre 2

Le HBAR, principe et modélisation

2.1 Le résonateur à ondes de volume à modes harmoniques élevés

Nous allons décrire les principes fondamentaux mis en œuvre dans le fonctionnement d'un résonateur HBAR et définir par le calcul la sensibilité gravimétrique de tels dispositifs. Avant tout, rappelons pourquoi nous nous intéressons aux HBARs. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les dispositifs à ondes élastiques ont été largement utilisés pour des applications gravimétriques en vue d'effectuer une détection de gaz [74, 75]. Les capteurs à base de SAW se révèlent particulièrement bien adaptés pour ce type d'application puisque l'énergie des ondes élastiques est confinée à la surface des dispositifs, au plus près de la surface sensible. Cependant, la fréquence de fonctionnement de tels dispositifs est limitée lors de la fabrication par la résolution de l'étape de photo-lithographie [76]. Les capteurs à base d'ondes élastiques de volume présentent quant à eux une sensibilité gravimétrique limitée par leur épaisseur [77, 78]. Le développement de résonateurs à ondes de volume à base de films minces (FBAR) a donné lieu à plusieurs études de leur adéquation aux applications capteurs, mettant en évidence leur sensibilité gravimétrique remarquable. Cependant, les structures correspondantes présentent l'inconvénient d'être fragiles compte tenu de la faible épaisseur des membranes formant la zone sensible. Les résonateurs HBAR bénéficient donc d'un double avantage : ils présentent une épaisseur suffisante pour garantir la robustesse des dispositifs (par rapport aux résonateurs à membranes suspendues) et ils permettent une montée en fréquence plus aisée que les QCMs. La montée en fréquence est réalisée par l'excitation de différents harmoniques de la couche excitatrice piézoélectrique qui vont être couplés aux modes de volume du substrat. Cette spécificité permet d'obtenir une gamme de fréquence

étendue en fonction de l'épaisseur (e_{piezo}) de la couche piézoélectrique, de la vitesse de phase de l'onde élastique (c) et du numéro de l'harmonique (n) :

$$\frac{c}{2e_{piezo}} < f < \frac{c}{2e_{piezo}}n \quad (2.1)$$

Cette gamme de fréquence est représentée en figure 2.1 pour un numéro d'harmonique $n = \{1; 3; 5; 7; 9; 11; 13\}$.

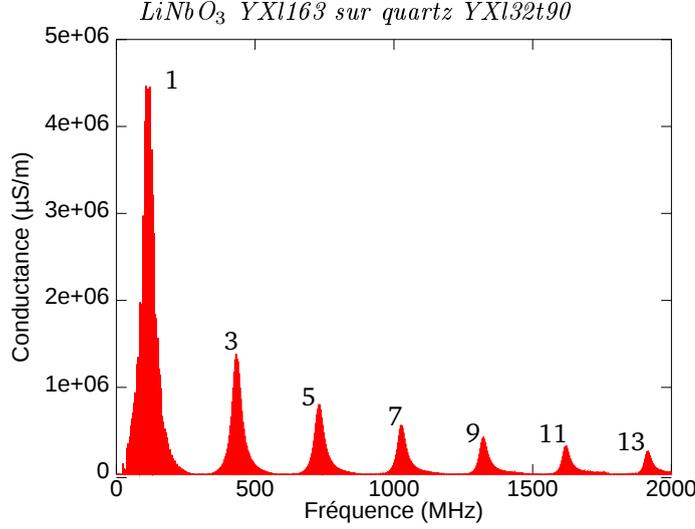


FIGURE 2.1 – Partie réelle de l'admittance d'un résonateur HBAR LiNbO₃ sur quartz d'épaisseurs respectives de 35 et 450 microns en fonction de la fréquence d'excitation obtenue par simulation numérique.

Cette gamme de fréquence de fonctionnement permet d'exciter notre dispositif sur la plage de fréquence recherchée. Ceci permet, dans le cas d'ondes de cisaillement, utilisées dans un milieu liquide, d'obtenir une onde évanescente dont la profondeur de pénétration évolue en fonction de la fréquence de résonance. L'équation (2.2) représente cette profondeur de pénétration (issue de 1.12) en fonction du numéro de l'harmonique comme représentées en figure 2.1.

$$\sqrt{\frac{\mu_l}{\pi \frac{c}{2e_{piezo}} \rho_l}} < \sigma < \sqrt{\frac{\mu_l}{\pi \frac{c}{2e_{piezo}} n \rho_l}} \quad (2.2)$$

où μ_l est la constante de viscosité du matériau de densité ρ_l dans lequel l'onde évanescente se propage. σ est la profondeur de pénétration de l'onde de vitesse de phase c pour une épaisseur de la couche piézoélectrique e_{piezo} et un numéro d'harmonique de la résonance n .

L'utilisation la plus courante d'un résonateur HBAR est de fournir une résonance exploitée dans une boucle d'oscillation afin de générer une source de fréquence stable

[79]. La difficulté principale de cette application est la proximité des résonances pour des plaques épaisses devant la longueur d'onde du mode fondamental de la lame piézoélectrique d'excitation. En effet, le principe de pompage des modes de la cavité étant peu sélectif, tous les modes interagissant avec le mode de pompe sont excités.

Les résonateurs HBAR sont également utilisables pour filtrer des signaux radiofréquences [70] mais sont peu utilisés à cette fin pour les raisons évoquées précédemment. La mesure de température a déjà été réalisée avec de tels dispositifs [80], compatibles avec une interrogation sans fil. La sensibilité gravimétrique des résonateurs HBAR a déjà été abordée par Mansfeld [72] pour une application visant la détection de gaz. Dans l'ensemble et malgré ses caractéristiques remarquables, le résonateur HBAR reste peu employé aujourd'hui. Un regain d'intérêt lui est apporté par les progrès technologiques, les nouvelles applications nécessitant des composants passifs résonnants de coefficient de qualité supérieur à celui de SAW et la possibilité de mettre en œuvre de nouveaux matériaux pour leur développement comme montré dans les pages suivantes.

Afin de représenter le comportement de nos dispositifs, nous allons modéliser ces résonateurs et calculer leur sensibilité gravimétrique, en utilisant des modèles numériques pour quitter l'approximation de Sauerbrey. Avant de détailler les modèles de calcul utilisés et les limitations que ces derniers impliquent, nous allons rappeler le principe de fonctionnement des HBARs, les matériaux couramment utilisés ainsi que ceux que nous utiliserons pour les simulations et pour nos expériences.

2.2 Principe de base du HBAR

Nous rappelons dans cette partie les principes de base des résonateurs HBAR. Nous décrivons le rôle de chaque couche (Fig. 1.10) ainsi que le type de matériau que nous utilisons pour nos travaux. Nous allons également proposer une approche permettant d'utiliser des résonateurs HBAR dans des milieux liquides et compensés en température.

L'application de microbalance est fondée sur l'adsorption de matière en surface du résonateur induisant un effet de surcharge massique sur la propagation des ondes élastiques. En figure 2.2 est représentée l'évolution du décalage en fréquence de la résonance en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée. Mansfeld [72] montre alors qu'un maximum de sensibilité gravimétrique existe et qu'il est effectif pour une épaisseur de la couche adsorbée de $\lambda/4$, λ étant la longueur d'onde de l'onde élastique pour laquelle la résonance est obtenue. Nous pouvons déduire de ce résultat, que suivant l'épaisseur de la couche adsorbée à la surface du résonateur HBAR, un

mode particulier présentera une sensibilité plus importante que tous les autres modes pour une configuration donnée.

Décalage en fréquence en fonction de l'épaisseur adsorbée

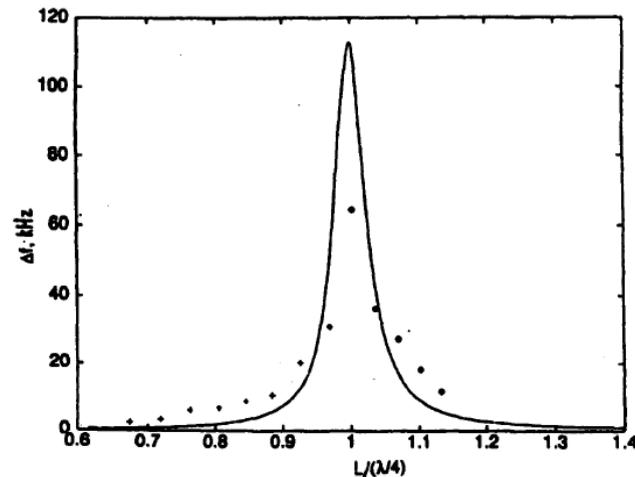


FIGURE 2.2 – Évolution du décalage en fréquence de la résonance d'un résonateur HBAR en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée exprimée en fonction de la longueur d'onde élastique. La courbe continue correspond à la théorie et les points à des données expérimentales (issue de [72]).

2.2.1 Un empilement de couches

Comme nous l'avons déjà précisé dans le chapitre 1, un résonateur HBAR est composé de deux couches principales. La première correspond à un matériau piézo-électrique servant de transducteur, permettant de transformer un signal électrique en un mouvement mécanique et donc de générer des ondes élastiques. La seconde couche, épaisse par rapport à la couche piézoélectrique, est constituée d'un matériau à pertes acoustiques minimales permettant ainsi de propager l'onde élastique générée en diminuant au maximum les pertes d'énergie par transfert acousto-thermique. Nous nommerons cette couche substrat, mais elle constitue en fait la partie résonante du dispositif au sens de Helmholtz [81]. Le choix des matériaux pour la couche excitatrice et pour le substrat doit se faire en adéquation avec l'application du résonateur visée. Prenons par exemple l'utilisation d'un résonateur dans une boucle d'oscillateur : la qualité de l'oscillateur dépend en partie du facteur de qualité du résonateur. Cette particularité impose alors un substrat avec les plus faibles pertes viscoélastiques possibles afin de limiter les pertes d'énergie lors de la propagation de l'onde élastique. Notons que les monocristaux sont les matériaux qui présentent les plus

faibles pertes viscoélastiques aux fréquences qui nous intéressent (100 MHz-10 GHz) en comparaison avec des matériaux polycristallins de même nature. De ce fait, l'utilisation des matériaux monocristallins comme substrats est donc particulièrement favorable. Nous pouvons nous fonder sur la littérature afin d'effectuer notre choix. Par exemple, Ivanov *et al.* [82] présentent les pertes viscoélastiques de différents matériaux en fonction de la fréquence de résonance, que nous reprenons en figure 2.3.

Pertes viscoélastiques de différents matériaux

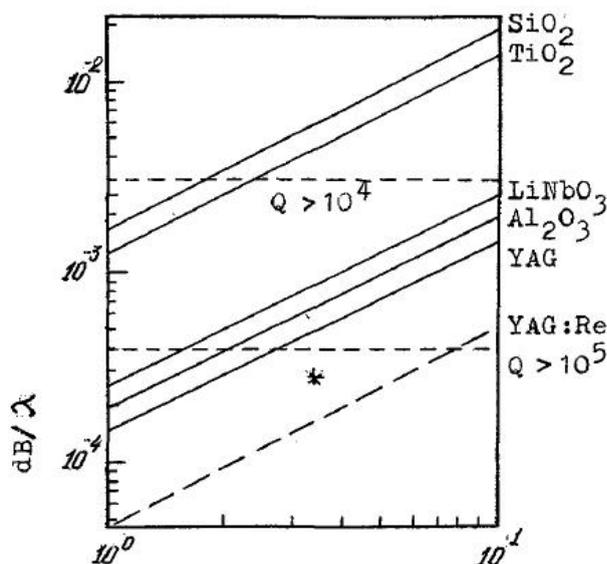


FIGURE 2.3 – Représentation des pertes viscoélastiques de différents matériaux ainsi que des coefficients de qualité associés en fonction de la longueur de l'onde élastique, issue de [82].

Nous pouvons remarquer sur cette figure que pour l'utilisation d'un résonateur HBAR dans une boucle d'oscillation, il est préférable d'utiliser du YAG (Grenat d'Aluminium et d'Yttrium) qui permet de limiter les pertes acoustiques et d'obtenir un facteur de qualité au-delà de 10^5 pour une longueur d'onde supérieure à $2 \mu\text{m}$. Notons également que pour ce type d'application les matériaux comme le SiO_2 et TiO_2 sont moins avantageux en raison des pertes acoustiques qu'ils engendrent. Il faut bien entendu prendre en considération la fréquence de la résonance et donc les épaisseurs à atteindre. Les pertes acoustiques sur cette figure dépendent de la longueur d'onde et donc de la fréquence de résonance.

Un deuxième aspect à prendre en compte lors du choix du substrat concerne la dérive en température de la vitesse de phase et donc de la fréquence de résonance. Afin d'effectuer une compensation, il est possible d'utiliser un substrat dont les coefficients de sensibilité de la fréquence à la température sont de signe opposé à ceux du

matériau piézoélectrique utilisé. Cela permet la compensation des effets de température sur les fréquences de résonance du dispositif complet [83]. Le cas contraire peut également être considéré pour l'utilisation d'un résonateur HBAR comme thermomètre où le décalage en fréquence de la résonance est représentatif du changement de température. À titre d'exemple, notre équipe de recherche a développé un HBAR utilisant du niobate de lithium comme matériau piézoélectrique et du quartz comme substrat. En ajustant les orientations cristallines des matériaux utilisés, des ondes de cisaillement peuvent être engendrées et se propager dans le substrat en étant compensées des effets de températures [84, 85].

Le choix du matériau piézoélectrique dépend également de l'application pour laquelle le résonateur sera dédié. De ce fait, des paramètres peuvent avoir plus ou moins d'importance, dont voici une liste non exhaustive :

- coefficient de couplage,
- épaisseur limitée par la technologie,
- polarisation de l'onde élastique.

Comme nous l'avons déjà défini pour le cas d'une QCM, le coefficient de couplage du matériau piézoélectrique est une qualification de sa capacité à transformer un signal électrique en une déformation mécanique et vice-versa. Cette propriété est très importante car elle caractérise la capacité du transducteur à pomper efficacement les modes du substrat sur une gamme de fréquence étendue. Au cours de nos travaux, nous utilisons comme matériaux piézoélectriques l'AlN et le LiNbO_3 . L'AlN est un matériau utilisé en films minces (500 nm-5 μm) permettant de générer des ondes élastiques de polarisation longitudinale, compatibles avec la technologie de salle blanche. Le couplage électromécanique de ce matériau est de niveau intermédiaire (7 %). Le niobate de lithium est un matériau permettant de générer des ondes élastiques de polarisations longitudinale ou transverse. Il peut être collé à froid sur différentes surfaces puis aminci pour obtenir l'épaisseur souhaitée. Le coefficient de couplage de ce type de matériau est assez élevé, de l'ordre de 20 % pour les ondes longitudinales et 50 % pour les ondes transverses.

Dans le cas d'un résonateur HBAR, le coefficient de qualité est principalement dépendant des pertes viscoélastiques du substrat. De ce fait, si le choix du substrat s'est porté sur un matériau présentant de très faibles pertes acoustiques, le matériau piézoélectrique peut ne pas présenter un excellent coefficient de couplage. Au contraire, si le substrat choisi ou imposé présente de fortes pertes élastiques, le matériau piézoélectrique se devra d'être performant pour compenser ces pertes, sans quoi les résonances ne s'établiront pas.

En pratique, le résonateur HBAR permet de séparer les problèmes vis-à-vis du

coefficient de couplage et du facteur de qualité. Un transducteur à couplage électromécanique modéré (1 à 10 %) ne permet d'exciter des modes qu'au voisinage de sa fréquence propre (de résonance) fondamentale et ses deux premiers harmoniques impairs. L'impact du couplage sur le facteur de qualité est très limité, comme le montrent les résultats expérimentaux :

- $\text{LiNbO}_3 / \text{LiNbO}_3 \rightarrow Q \times f \approx 8.10^{13}$ [86],
- $\text{AlN} / \text{Saphire} \rightarrow Q \times f \approx 10^{14}$ [69],
- $\text{AlN} / \text{Silicium} \rightarrow Q \times f \approx 5.10^{12}$ [87],
- $\text{LiNbO}_3 / \text{Quartz} \rightarrow Q \times f \approx 2.10^{13}$ [85],

La vitesse de propagation de l'onde élastique ainsi que l'épaisseur du matériau piézoélectrique et accessoirement son couplage (amplitude et étendue spectrale) vont imposer l'enveloppe du résonateur HBAR. De ce fait, la fréquence de fonctionnement visée conditionnera directement ces paramètres dont les uns (vitesse de propagation, couplage) sont caractéristiques du matériau et l'autre (épaisseur) limité par la technologie de fabrication. De ce fait, les fréquences de résonance souhaitées vont jouer un rôle primordial sur le choix du matériau ainsi que sur la méthode de fabrication. La polarisation de l'onde élastique est potentiellement déterminée par l'application du résonateur. Pour l'application gravimétrique, la limitation principale est le fonctionnement de ce dernier dans un milieu visqueux ou non. Comme nous l'avons déjà vu au chapitre 1, les ondes normales à la surface de contact avec le milieu visqueux sont à proscrire pour une utilisation en milieux liquides. Pour ce genre d'application, il sera préférable de travailler avec des matériaux piézoélectriques permettant de générer des ondes de cisaillement.

Nous répertorions les matériaux piézoélectriques dans le tableau 2.1 selon leur nature cristalline en précisant leur coefficient de couplage, épaisseurs possibles et les polarisations.

2.2.2 Une combinaison de propriétés

Nous allons répertorier ici les deux types de HBAR que nous avons utilisés tout au long de nos travaux. Ces HBARs se différencient par les matériaux utilisés, que ce soit pour la génération de l'onde ou pour son confinement. Cette différence de matériaux nous permettra alors d'exciter des ondes avec une polarisation longitudinale ou de cisaillement. Le premier type de HBAR que nous décrirons est composé d'AlN pour le matériau piézoélectrique et de silicium pour le substrat. Le second type de HBAR est composé de niobate de lithium pour la partie piézoélectrique et de quartz pour le substrat. Nous expliquons en détail les motivations de ces choix dans les paragraphes suivants.

TABLE 2.1 – Tableau répertoriant une liste non exhaustive de matériaux piézoélectriques et leurs différentes caractéristiques.

matériaux		polarisation	coefficient de couplage – k^2	épaisseurs atteintes	vitesse de propagation de l'onde ($m.s^{-1}$)
monocristallin	quartz	transverse longitudinale	2 % max	–	3500 - 5100 6000
	niobate de lithium	transverse longitudinale	20 % 50 %	10-30 μm (500 nm Smartcut)	3500-4200 6500-7000
	tantalate de lithium	transverse longitudinale	10 % 25 %	10-30 μm	3300-4000 5500-6000
	PZT	principalement longitudinale	50 %	20-100 μm (standard) 1-5 μm (Sol-Gel)	4000
polycristallin	PMNPT	principalement longitudinale	20 %	20-100 μm (standard) 1-5 μm (Sol-Gel)	3000-3500
	AlN	longitudinale	7 %	1-5 μm	11500
	ZnO	longitudinale	9 %	1-5 μm	6800

2.2.2.1 AlN/Si

Les HBARs que nous utilisons, composés d'AlN et de silicium, sont issus d'un projet précédent dont la fabrication n'est pas réalisée au sein de notre laboratoire. La structure de ces HBARs est représentée en figure 2.4.

Structure HBAR AlN axe C sur Si

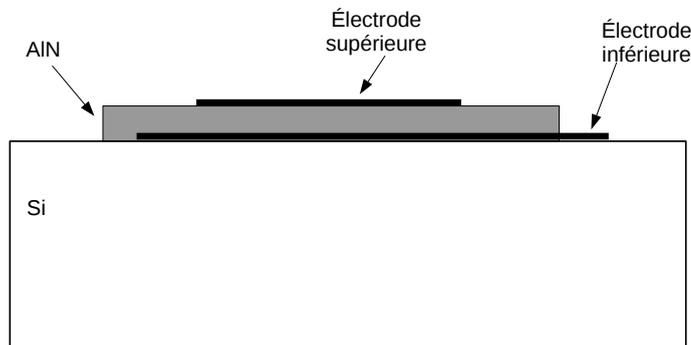


FIGURE 2.4 – Représentation de la structure d'un HBAR AlN/Si.

L'épaisseur de la couche piézoélectrique est de l'ordre de $3,85 \mu m$, ce qui favorise l'excitation de modes radiofréquences. Cette épaisseur permet d'atteindre des

fréquences de résonance de 1 à 3 GHz comme nous le montrerons dans le chapitre 4. Le dépôt de l'AlN par pulvérisation cathodique, produit des couches dont l'axe cristallin (axe C) est normal au plan de dépôt, de façon répétable et fiable. Cette configuration ne permet d'exciter que des ondes à polarisation longitudinale. Un avantage à cette restriction peut être tiré : seules les ondes longitudinales sont excitées, ce qui donne lieu à un spectre de résonance très pur comme nous pouvons le constater sur la figure 2.5, obtenue par simulation pour la représentation globale du comportement d'un tel résonateur. Les modes sont notablement séparés les uns des autres (134 MHz d'écart mode à mode) grâce à l'utilisation d'un substrat d'épaisseur égale à $25,3 \mu\text{m}$.

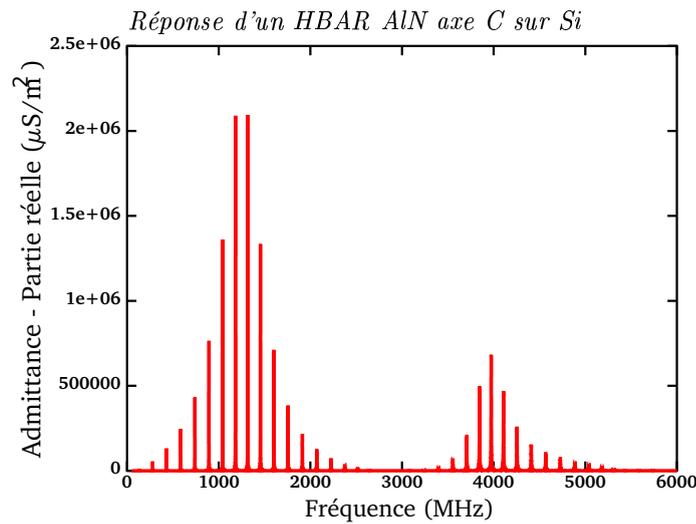


FIGURE 2.5 – Partie réelle de la réponse d'un HBAR obtenue par simulation d'une couche de $3,85 \mu\text{m}$ d'AlN sur un substrat de $25,3 \mu\text{m}$ de quartz.

Cependant, comme nous l'avons déjà vu dans le chapitre 1, les ondes longitudinales sont mal adaptées au fonctionnement en milieu liquide. C'est pourquoi nous avons décidé de travailler sur un second type de HBAR permettant d'exciter des ondes de cisaillement, exploitables dans tout milieu.

2.2.2.2 LiNbO_3 /quartz

Le second type de HBAR est composé de niobate de lithium pour la couche piézoélectrique et de quartz pour le substrat. Le choix de ces deux matériaux est motivé par les travaux réalisés précédemment concernant l'optimisation des propriétés du HBAR. La possibilité de générer des ondes de cisaillement est une nécessité pour travailler en milieux visqueux. Pour cela, le choix du niobate de lithium permet d'obtenir ce type d'onde avec une efficacité de conversion électromécanique quasiment

inégalée (tableau 2.1), tout comme les ondes longitudinales. La polarisation de l'onde est associée à l'orientation cristalline du matériau piézoélectrique. De plus, une compensation en température peut être réalisée en associant le LiNbO_3 au quartz. En effet, il a déjà été montré [84, 85] que par un choix judicieux d'orientations cristallines du quartz, les coefficients de température de la fréquence des modes de cisaillement dans le LiNbO_3 et dans le quartz peuvent être de signe opposé, annulant ainsi les effets de la température sur la structure globale.

En plus de l'atout que procure la maîtrise de la polarisation de l'onde, notre équipe de recherche maîtrise également la fabrication de ce type de dispositif, ce qui limite les contraintes de temps et d'approvisionnement des résonateurs. Le détail des étapes de fabrication est présenté au chapitre 3. Les méthodes de fabrication ne permettent pas d'atteindre actuellement d'aussi fines épaisseurs que pour le premier type de HBAR. Les épaisseurs obtenues sont de l'ordre de 10 à 30 μm pour le niobate de lithium et 300 μm pour le quartz. Les conditions de réalisation permettent néanmoins de favoriser le fonctionnement du HBAR au voisinage des fréquences généralement utilisées pour les SAW, soit 125 MHz (ondes de Love) en fondamentale et 434 MHz (ondes de Rayleigh) à l'harmonique 3 du niobate seul.

Nous allons maintenant aborder les outils nous permettant de simuler le comportement des résonateurs HBAR et calculer leur sensibilité gravimétrique.

2.3 Simulations

Nous avons besoin d'outils pour simuler nos résonateurs afin de déterminer leur comportement en fonction des conditions opératoires. Dans cette partie, nous décrivons le principe global de fonctionnement des outils utilisés ainsi que les résultats que nous avons obtenus. Cette partie n'a pas pour but de détailler avec précision les outils mis en place mais bien leur principe de base. Pour plus de détails quant aux traitements numériques et résolutions des problèmes mathématiques, il faudra se référer aux travaux antérieurs de l'équipe sur le sujet et plus particulièrement à la thèse d'Alexandre Reinhardt [88] ou encore ce livre en français [89] ou encore [90, 91].

2.3.1 Introduction

Nous allons décrire les principes de base exploités dans les outils de simulation que nous utilisons pour déterminer la réponse électrique d'un dispositif à ondes de volume. Afin de déterminer cette réponse électrique, nous devons dans un premier temps décrire la structure utilisée. Cette description est réalisée en deux étapes :

- définition de la structure et du sens de propagation de l'onde,
- définition des caractéristiques des matériaux.

La définition de la structure est conforme au schéma de la figure 2.6. Pour cette représentation, nous imposons le sens de propagation de l'onde élastique suivant l'axe x_2 . Les axes x_1 et x_3 forment le plan auquel chaque couche est parallèle. Les éléments de l'empilement sont supposés illimités selon les deux axes.

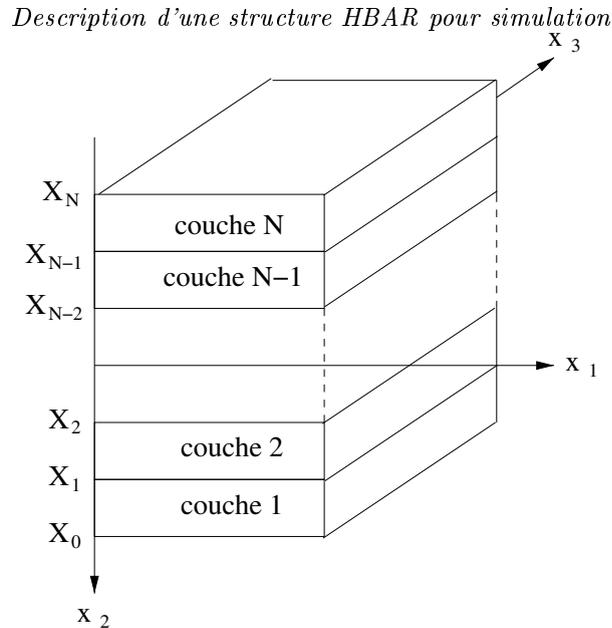


FIGURE 2.6 – Configuration type d'un empilement de matériaux à interfaces planes parallèles tel que mis en œuvre pour la simulation des résonateurs HBAR, définition de la géométrie et des paramètres associés.

La définition des caractéristiques des différents matériaux se fait par l'intermédiaire de leurs dimensions et de leurs caractéristiques physiques. En considérant une onde de longueur caractéristique très inférieure aux dimensions latérales de la structure d'excitation, un modèle unidimensionnel peut s'avérer efficace et fidèle pour décrire les modes excités sans restriction sur leur polarisation. Une seule dimension est alors définie suivant l'axe x_2 , la direction de propagation. Les dimensions sur les axes x_1 et x_3 sont normalisées à 1 m. Seule l'épaisseur des différentes couches est donc définie. Nous avons ainsi les conditions nécessaires et suffisantes pour caractériser le comportement électrique de notre dispositif.

La réponse électrique du système à ondes de volume ainsi défini se fonde sur la détermination des champs électromécaniques en tous points de la structure considérée. Cette détermination n'est pas détaillée dans ce manuscrit mais elle est cependant décrite dans différents documents de références tels que [88]. Chaque couche de la

structure est associée à un port électrique de courant i_m et de potentiel V_m , m étant le numéro de la couche. Nous avons alors la possibilité d'établir une relation matricielle entre les différents ports électriques :

$$\begin{pmatrix} i_1 \\ \vdots \\ i_m \end{pmatrix} = [Y_{ij}] \begin{pmatrix} V_1 \\ \vdots \\ V_m \end{pmatrix}. \quad (2.3)$$

Pour la couche m , i_m est le courant qui traverse le port et V_m le potentiel associé à la couche. Une électrode étant par définition une couche métallique, le potentiel est homogène et dépend donc des conditions électriques imposées. Compte tenu de la relation (2.3), chaque composante de la matrice d'impédance Y_{ij} est définie indépendamment des autres par :

$$Y_{ij} = \frac{i_i}{V_j}, \quad (2.4)$$

en y associant les conditions aux limites idoines (c'est-à-dire, tous les ports sont au potentiel électrique de référence sauf V_j).

Un formalisme à base de fonctions de Green permet de déterminer toutes les admittances Y_{ij} en prenant en compte les différentes caractéristiques physiques du matériau de chaque couche. Les caractéristiques physiques utilisées se présentent sous forme de matrices composées de constantes mécaniques, électriques et piézo-électriques, de la masse volumique des matériaux, leurs pertes viscoélastiques et diélectriques, et pour les fluides, de leur compressibilité et de leurs propriétés de viscosité. La sensibilité en température d'un empilement peut être calculée selon cette même approche en tenant compte des coefficients effectifs de sensibilité des constantes physiques aux variations thermiques. Dans ce but, un modèle de perturbations fondé sur un développement limité des dites constantes a été mis en œuvre et validé pour de nombreux cas [92, 93, 94, 95].

2.3.2 Simulation : logiciel sensibilité

Nous présentons dans cette partie un outil de base utilisé pour obtenir le comportement d'un résonateur HBAR. Le modèle sur lequel se fonde cet outil (cf 2.3.1) ne permet de définir qu'une dimension (épaisseur) mais s'avère suffisant pour caractériser la réponse électrique de nos HBARs. Beaucoup de simulations ont été réalisées et nous avons choisi de ne présenter que les résultats principaux afin d'alléger ce chapitre. Ainsi, nous présentons dans un premier temps les résultats obtenus avec la structure AlN/Si et dans un second temps les résultats obtenus avec une struc-

ture LiNbO_3 /quartz. Celle concernant un HBAR composé d'AlN pour la couche piézoélectrique et de silicium pour le substrat n'est traitée que selon cette approche. La structure niobate de lithium sur quartz, plus complexe en structure, nécessite un second outil mis en œuvre durant ces travaux de recherche, que nous décrirons ultérieurement.

2.3.2.1 Simulation 1 dimension : AlN/Si

Les premiers résultats que nous allons décrire correspondent à la simulation des deux structures précédemment introduites. Nous allons présenter les résultats obtenus lors de la simulation du comportement de ces deux structures ainsi que leur sensibilité gravimétrique. Tout d'abord, nous devons définir les matériaux utilisés pour les calculs. Pour cela nous utilisons une interface graphique permettant entre autres, de définir l'épaisseur de chaque couche et son orientation cristalline.

La structure simulée (fig. 2.7 – a) prend en compte les épaisseurs du matériau piézoélectrique (AlN) et du substrat (silicium) ainsi que des couches métalliques utilisées comme électrodes. Pour ce type de HBAR, nous utilisons des électrodes en molybdène, un des matériaux métalliques favorisant la croissance texturée du film piézoélectrique utilisé [96].

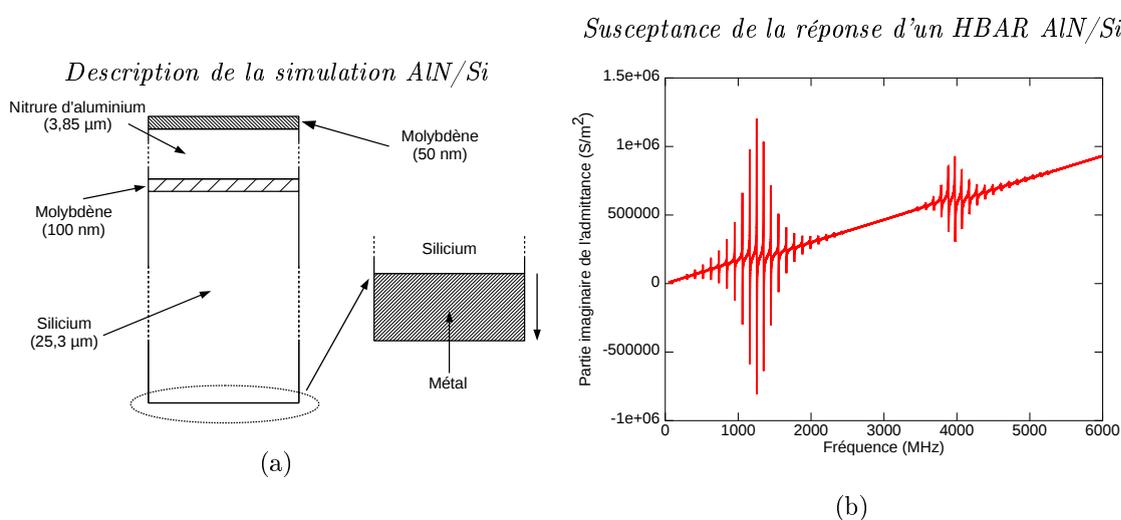


FIGURE 2.7 – Structure d'un résonateur HBAR à base d'AlN sur Si (a) et la partie imaginaire de l'admittance de la réponse d'un tel dispositif en fonction de la fréquence d'excitation (b).

Le calcul de la sensibilité gravimétrique se fonde sur la mesure du décalage en fréquence d'une résonance en fonction de l'épaisseur d'une couche perturbatrice sur la surface sensible du HBAR (Fig. 2.7 – a). La sensibilité sera alors calculée en utilisant l'équation (1.5) définie dans le premier chapitre. La simulation se fonde alors

sur la variation de l'épaisseur d'une couche. Nous avons fait le choix d'une couche composée de différents métaux afin d'observer l'influence de la masse volumique sur la sensibilité gravimétrique.

Nous utilisons cinq métaux différents, l'aluminium, l'or, le chrome, le cuivre et le molybdène, afin de simuler un effet de masse à la surface sensible de notre HBAR. Nous discutons ici des sensibilités gravimétriques calculées dans un premier temps pour de faibles variations d'épaisseur de métal (très inférieure à la longueur d'onde), puis dans un second temps avec des épaisseurs plus conséquentes (pouvant atteindre voire dépasser la plus petite longueur des modes de la structure), qui ont pour effet de quitter le mode purement perturbatif décrit par Sauerbrey [39].

Faibles épaisseurs

En figure 2.8 est représentée la partie réelle de l'admittance de la réponse électrique d'une structure HBAR à base d'AlN sur Si avant et après dépôt d'une couche métallique à sa surface (surface opposée aux électrodes). Dans ce cas précis, il s'agit d'un dépôt de 55 nm de cuivre. Cette épaisseur de cuivre est environ dix fois plus faible que la longueur d'onde excitée par un matériau piézoélectrique de $3,85 \mu\text{m}$, se propageant dans un substrat d'épaisseur d'environ $25 \mu\text{m}$.

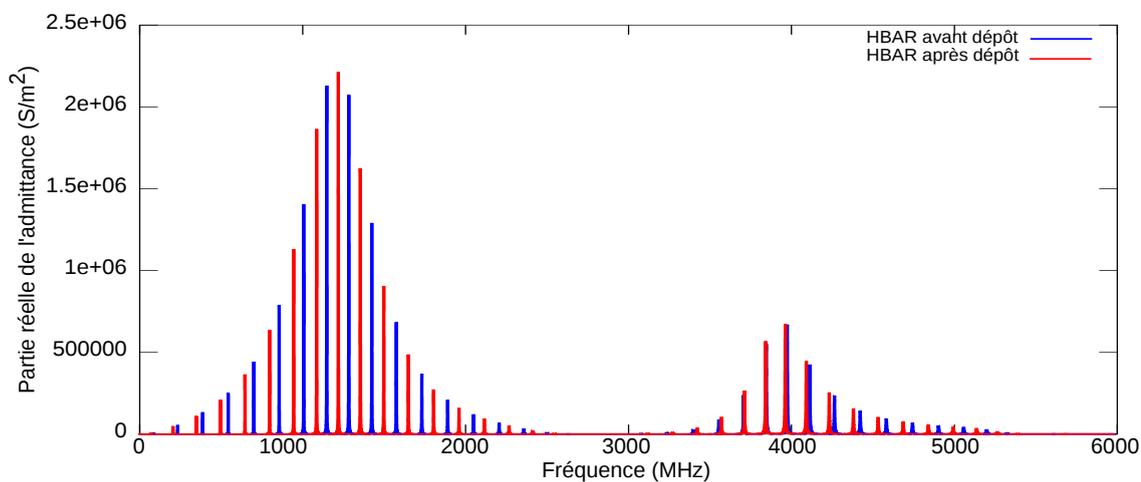


FIGURE 2.8 – Représentation de la simulation du décalage en fréquence de la réponse électrique d'un résonateur HBAR à base d'AlN sur Si après un dépôt de cuivre de 55 nm.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, l'approximation de Sauerbrey nous indique que la sensibilité gravimétrique est constante, quelque soit la fréquence pour laquelle elle est calculée. Cette affirmation est vraie, dans le cas où la couche adsorbée est de masse volumique identique ou très proche au substrat et d'épaisseur très faible devant la longueur d'onde. Pour nos HBAR par contre, nous pouvons remarquer, en

figure 2.9 (a), que pour une épaisseur de 0,5 nm, la sensibilité calculée pour chaque mode est dépendante de ce dernier.

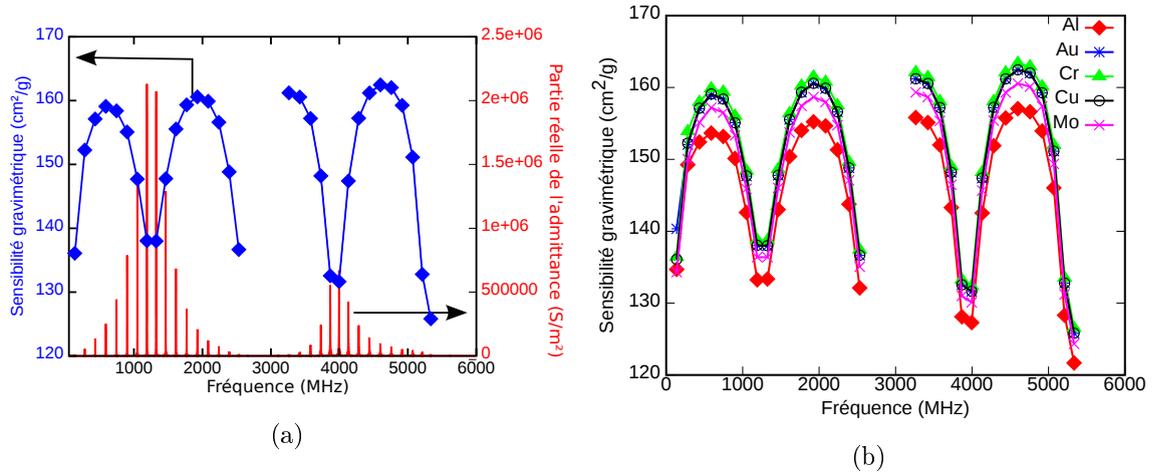


FIGURE 2.9 – Représentation de la sensibilité gravimétrique d’un résonateur HBAR (AlN/Si) obtenue après un dépôt de 0,5 nm de cuivre en fonction de la fréquence et la partie réelle de l’admittance du résonateur (a) HBAR en AlN sur Si. Sensibilité gravimétrique en fonction de la fréquence pour différents types de métaux (b) du même résonateur.

Dans la configuration présente, les sensibilités gravimétriques varient de 125 à 162 cm²/g, les minima se trouvant aux fréquences pour lesquelles le couplage est maximal. Cette variation de sensibilité gravimétrique est aussi observée pour les autres matériaux. Comme nous pouvons le constater sur la figure 2.9 (b), la variation de la sensibilité évolue suivant un schéma identique en fonction des différents matériaux simulés, mais avec un décalage plus ou moins important des valeurs de sensibilité calculées. Le décalage entre les sensibilités pour chaque matériau à une fréquence donnée est de l’ordre de ± 5 cm²/g. Ainsi nous pouvons affirmer que pour une très faible épaisseur ($e_{adsorb} \approx \lambda/10000$), la masse volumique du matériau utilisé pour simuler une masse adsorbée n’influence que très peu la sensibilité gravimétrique pour l’épaisseur considérée. Cela confirme en partie ce qu’annonce Sauerbrey. La dépendance de la sensibilité à la fréquence de fonctionnement est maintenant observée. Cependant pour de fines couches adsorbées (très fine devant la longueur d’onde), la sensibilité gravimétrique à une fréquence donnée semble quasiment identique quelque soit le type de matériau. Pour cette structure d’une épaisseur totale d’environ 29 μ m, l’approximation de Sauerbrey annonce une sensibilité gravimétrique de 148 cm²/g, se situant dans le milieu de la gamme des valeurs calculées représentées en figure 2.9 (b). Cela valide nos modèles numériques qui nous permettent de retrouver les valeurs obtenues avec l’approximation de Sauerbrey. Nous pouvons donc continuer à utiliser cet outil pour des conditions qui sortent du domaine perturbatif, utilisé par

Sauerbrey.

Épaisseurs élevées ($\lambda/50 < e_{adsorb} < \lambda$)

Nous venons de voir que la masse volumique ne joue pas un rôle primordial dans la détermination de la sensibilité gravimétrique des modes dans une configuration de type Sauerbrey ($e_{adsorb} \approx \lambda/10000$). Nous allons maintenant nous intéresser à des épaisseurs plus importantes, allant jusqu'à $2,5 \mu\text{m}$, voisines de la longueur d'onde ($\approx 8 \mu\text{m}$ pour le fondamental). En figure 2.10 sont représentées les sensibilités gravimétriques pour différentes fréquences de fonctionnement en fonction de l'épaisseur de métal déposé, ici de l'or.

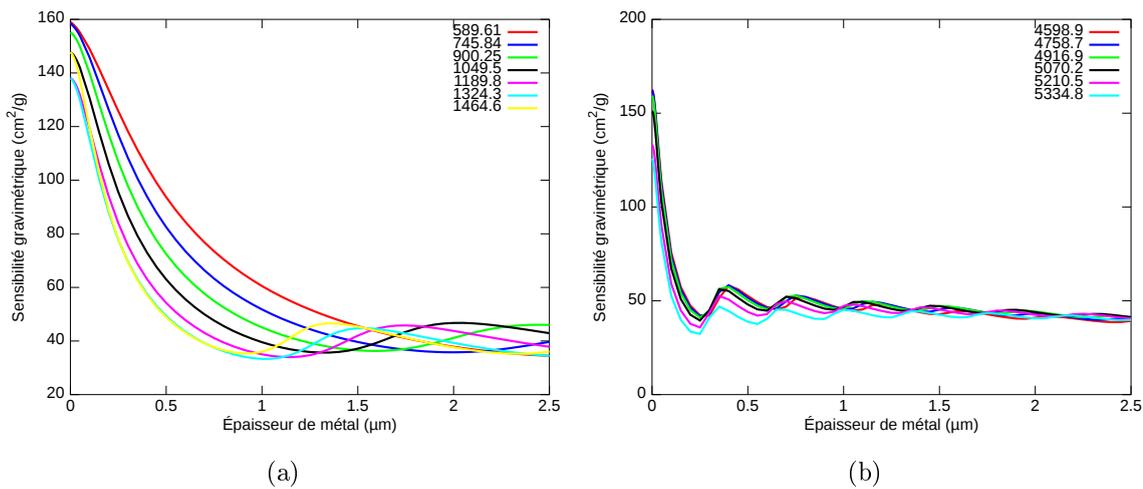


FIGURE 2.10 – Représentation de la sensibilité gravimétrique d'un résonateur HBAR (AlN/Si) en fonction de l'épaisseur d'or déposée, pour différentes gammes de fréquences. (a) 589 – 1464 MHz et (b) 4,6 – 5,3 GHz.

Nous remarquons que la sensibilité diminue lorsque l'épaisseur d'or augmente. Notons également que la sensibilité diminue d'autant plus vite que la fréquence de fonctionnement est élevée. Suite à la chute plus ou moins rapide de la sensibilité, cette dernière a tendance à varier autour de la valeur asymptotique de $50 \text{ cm}^2/\text{g}$.

La tendance de la sensibilité à diminuer lors du dépôt de métal à la surface sensible est confirmée pour le cuivre, le chrome ainsi que pour le molybdène. Cependant, nous constatons que la sensibilité gravimétrique calculée pour le même HBAR augmente lors du dépôt d'aluminium ainsi que pour un dépôt de silice, comme nous pouvons le voir sur les figures 2.11 (a et b). Ce changement de variation peut être dû à la différence de masse volumique entre couche et substrat. En effet, la masse volumique de l'aluminium ($2,69 \text{ g/cm}^3$) est très proche de celle du silicium ($2,33 \text{ g/cm}^3$) comparée à celle des autres matériaux considérés ici. Nous constatons également que cette sensibilité ne varie pratiquement pas lors du dépôt de silicium et ce pour les

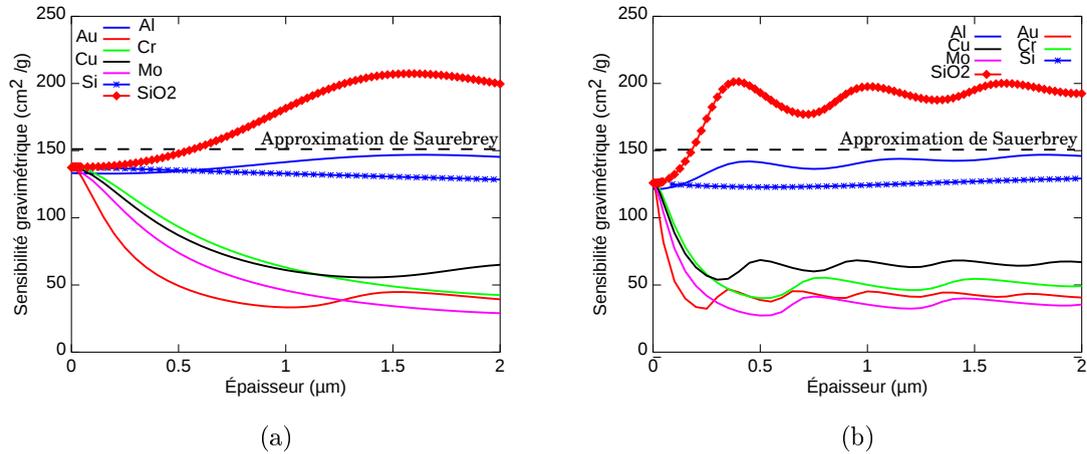


FIGURE 2.11 – Variation de la sensibilité gravimétrique d'un résonateur HBAR (AlN/Si) en fonction de l'épaisseur du dépôt de différents matériaux (aluminium, or, chrome, cuivre, molybdène, silice, silicium), dont certaines caractéristiques physiques sont en table 2.2, pour deux fréquences, 5334,8 MHz (a) et 1324,3 MHz (b). À titre informatif, la valeur de la sensibilité gravimétrique, calculée par l'approximation de Sauerbrey, est représentée pour une QCM d'épaisseur égale à l'épaisseur totale du HBAR.

deux fréquences représentées en figure 2.11.

Nous avons rassemblé dans le tableau 2.2 les différentes caractéristiques des matériaux utilisés lors de nos simulations. Nous avons relevé que la sensibilité gravimétrique était dépendante de la masse volumique, mais c'est en réalité au travers de l'impédance acoustique (2.5) que cette dépendance apparaît. Néanmoins, les deux étant liés, chacune de ces caractéristiques semble avoir une influence sur la sensibilité gravimétrique,

$$Z_{ac} = \sqrt{E \times \rho}, \quad (2.5)$$

E étant le module d'Young du matériau considéré (en GPa), ρ sa masse volumique (en g/cm^3) et Z_{ac} son impédance acoustique (MRay).

Les courbes de la figure 2.11 ainsi que le tableau 2.2, nous indiquent que si l'impédance acoustique du matériau déposé est inférieure à celle du substrat, alors la sensibilité gravimétrique augmente avec l'épaisseur de la couche déposée. Au contraire, si l'impédance acoustique du matériau est supérieure à celle du substrat, la sensibilité gravimétrique diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche. Afin de mettre en avant l'influence de l'impédance acoustique sur la sensibilité, nous avons créé de nouveaux fichiers de matériaux dans notre logiciel de simulation afin de faire varier l'impédance acoustique. Tous les matériaux utilisés lors de cette étape sont répertoriés en annexe A.

Lors de ces simulations nous avons pu remarquer que la masse volumique des ma-

TABLE 2.2 – Caractéristiques physiques (masse volumique, module d'Young, impédance acoustique et vitesse de l'onde élastique) pour les matériaux utilisés lors de nos simulations.

matériaux	ρ (g/cm ³)	E (GPa)	Z_{ac} (MRay)	vitesse (m/s)
Silice (SiO ₂)	2,20	72,49	12,63	5740,24
Silicium (Si)	2,33	130,48	17,44	7483,27
Aluminium (Al)	2,69	67,73	13,50	5017,91
Chrome (Cr)	7,19	324,85	48,33	6721,71
Cuivre (Cu)	8,96	66,70	24,45	2728,50
Molybdène (Mo)	10,22	362,59	60,87	5956,39
Or (Au)	19,30	42,27	28,56	1479,99
Nitruure d'aluminium (AlN)	3,26	333	35	11500

tériaux influence le coefficient directeur de la courbe de la sensibilité gravimétrique en fonction de l'épaisseur de la couche déposée. Plus la masse volumique est élevée, plus le module du coefficient directeur de la pente le sera. L'impédance acoustique a quant à elle une influence sur le signe de ce coefficient directeur. Si l'impédance acoustique du matériau déposé est inférieure à celle du substrat, alors le coefficient directeur sera positif et négatif si l'impédance du matériau est supérieure.

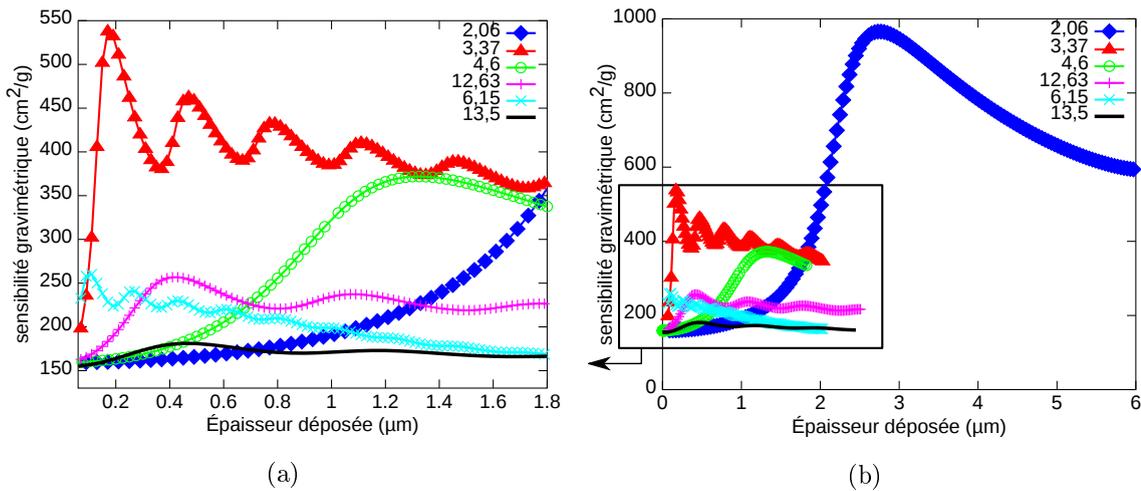


FIGURE 2.12 – Évolution de la sensibilité gravimétrique d'un résonateur HBAR (AlN/Si) en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée pour différentes impédances acoustiques (annotées en légende en MRay) pour une fréquence sondée de 4916,9 MHz (b) et zoom sur une partie des résultats (a).

En figure 2.12 (a et b) est représentée l'évolution de la sensibilité gravimétrique

TABLE 2.3 – Caractéristiques physiques (masse volumique, module d’Young, impédance acoustique et vitesse de l’onde élastique) de matériaux pour lesquels les impédances acoustiques sont inférieures à celle du silicium. Nous rassemblons également les maxima de sensibilité gravimétrique obtenus avec ces différents matériaux.

matériaux	ρ (g/cm ³)	E (GPa)	Z_{ac} (MRay)	vitesse (m/s)	S maximale (cm ² /g)
exoticA	0,20	16,24	1,80	9012	1900
Au_rho0.1	0,10	42,27	2,06	20560,65	966
Al_exotic	2,69	4,23	3,37	1253,61	537
Au_rho0.5	0,50	42,27	4,60	9195,00	371
Cu_exotic	8,96	4,23	6,15	686,88	260
Al	2,69	67,73	13,50	5017,91	181

pour des matériaux déposés sur la surface sensible dont l’impédance acoustique est inférieure à celle du substrat (silicium). Les matériaux utilisés pour ces couches sont répertoriés dans le tableau 2.3. Nous constatons que la sensibilité maximale est la plus élevée avec le matériau dont l’impédance acoustique est la plus faible. Nous constatons aussi sur la figure 2.13 (a) que pour différentes fréquences, la sensibilité gravimétrique a un minimum se situant aux alentours de 160 cm²/g.

Nous pouvons conclure de ces simulations concernant la variation de l’impédance acoustique des matériaux déposés, que plus l’impédance acoustique du matériau sur la surface sensible est faible devant celle du substrat, plus la sensibilité augmente lorsque l’épaisseur de matériaux déposée augmente. De ce fait, un capteur de gaz à base de résonateur HBAR verrait sa sensibilité gravimétrique améliorée par l’ajout d’une couche de polymère à faible impédance acoustique sur la surface sensible avant de mettre la couche de sélectivité. En prenant en compte l’impédance acoustique d’un polymère tel que le PMMA, qui se situe aux alentours de 1,8 MRay, nous devrions atteindre une sensibilité gravimétrique très élevée, de l’ordre de 2000 cm²/g, si nous prenons en considération les résultats répertoriés dans le tableau 2.3.

Le maximum de sensibilité semble dépendre de la longueur d’onde de l’onde élastique qui sonde le milieu, c’est-à-dire, le matériau déposé. Les travaux de Mansfeld [72] ont mis en avant que ce maximum de sensibilité gravimétrique est obtenu pour une couche adsorbée d’une épaisseur égale au quart de la longueur d’onde de l’onde élastique. Comme nous pouvons le constater sur la figure 2.13 (b), nous n’obtenons pas les mêmes résultats que Mansfeld malgré toutes nos simulations. Notons cependant que plus l’impédance acoustique du matériau adsorbé se rapproche de celle du

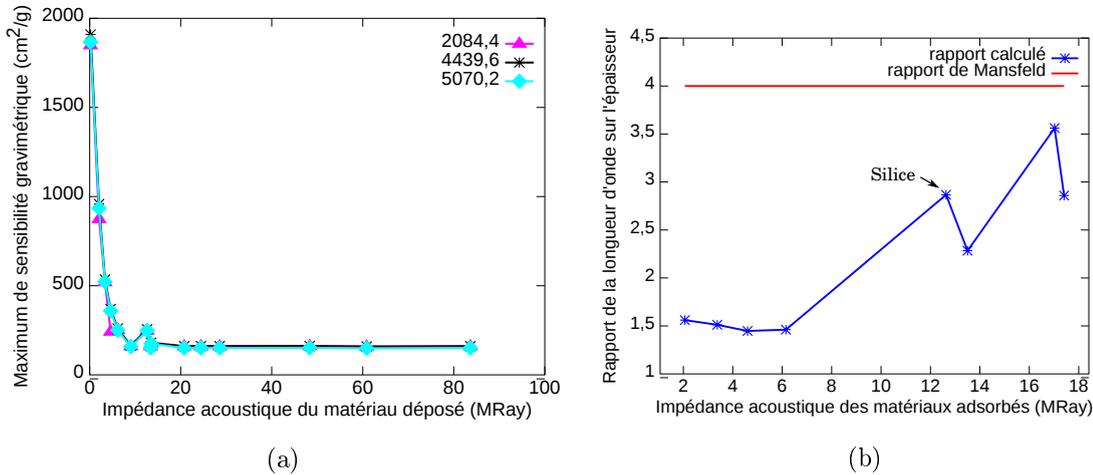


FIGURE 2.13 – Évolution du maximum de sensibilité gravimétrique d'un résonateur HBAR (AlN/Si) en fonction de l'impédance acoustique de la couche adsorbée pour différentes fréquences sondées (a) et rapport entre l'épaisseur de la couche pour le maximum de sensibilité et longueur d'onde de l'onde élastique (a) en fonction de l'impédance acoustique (b).

substrat, plus le facteur reliant l'épaisseur à la longueur d'onde se rapproche de 4, valeur donnée par Mansfeld. L'impédance acoustique n'est pas la seule caractéristique du matériau à prendre en compte, puisque pour le cas de la silice, le maximum de sensibilité semble être obtenu pour une épaisseur de silice proche de $\lambda/4$.

L'épaisseur de couche adsorbée pour laquelle la sensibilité est maximale ne semble pas être aussi simple à déduire à partir des caractéristiques du matériau de la couche adsorbée, contrairement à ce qui est annoncé par Mansfeld.

Masses volumiques

Pour statuer sur l'influence de la masse volumique sur le décalage en fréquence de résonance de notre HBAR, nous avons calculé la sensibilité gravimétrique pour un matériau avec les mêmes caractéristiques physiques que le cuivre, mais dont la masse volumique évolue. Nous répertorions au sein du tableau 2.4 les masses volumiques utilisées.

TABLE 2.4 – Tableau répertoriant les différentes masses volumiques utilisées lors des simulations numériques.

nom représentatif	A	B	C	D	E	F	G
masse volumique (g/cm ³)	0,1	0,5	2,33	2,69	3,255	8,96	19,3

Comme nous pouvons le remarquer en figure 2.14, si l'on considère un type de matériau tel que le cuivre et que l'on fait varier uniquement la masse volumique, la

sensibilité reste globalement identique.

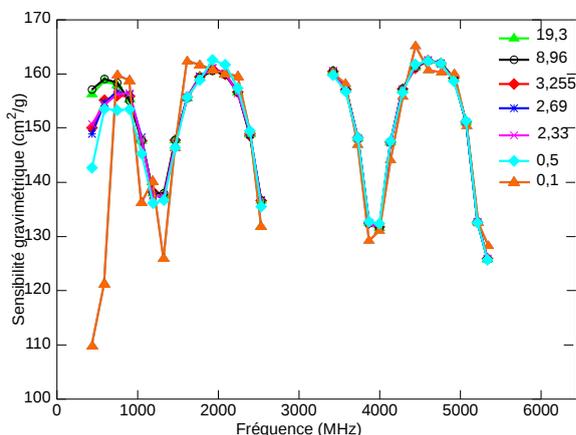


FIGURE 2.14 – Sensibilité gravimétrique d’un résonateur HBAR (AlN/Si) calculée après simulations numériques d’une couche adsorbée de différents matériaux d’une épaisseur de 1 nm de type cuivre avec différentes masses volumiques.

Notons cependant que la courbe représentant la masse volumique la plus faible ($0,1 \text{ g/cm}^3$) semble indiquer une variation de la sensibilité gravimétrique plus éloignée que la tendance générale observée. De plus, nous constatons que les plus grandes différences entre les sensibilités sont observées pour les fréquences de résonance les plus faibles.

Les résultats que nous venons de voir illustrent l’influence du type de matériau utilisé sur la sensibilité gravimétrique. Il devient évident que la prise en compte des caractéristiques physiques des matériaux adsorbés est nécessaire pour l’optimisation de la sensibilité gravimétrique. L’étude suivante consiste à prendre comme référence les sensibilités gravimétriques calculées pour un dépôt de cuivre et de soustraire ces résultats à ceux obtenus avec l’or, le chrome, l’aluminium et le molybdène. Le résultat de cette soustraction est représenté en figure 2.15 (a). Nous constatons que la différence de sensibilité entre le cuivre et l’or est très faible et oscille autour de zéro, tandis que la sensibilité calculée pour l’aluminium présente un écart de $3,5 \text{ cm}^2/\text{g}$. Lorsque l’on compare ces résultats à ceux obtenus pour un calcul de sensibilité avec un même type de matériau (cuivre) mais de différentes masses volumiques (celle de l’or, de l’aluminium, du chrome et du silicium), nous constatons que l’écart de sensibilité est proche de zéro. Une nouvelle fois, nous mettons en avant l’influence des caractéristiques physiques des matériaux déposés sur la sensibilité gravimétrique. Ceci dit, une autre explication peut être avancée. En effet, nous pouvons considérer que la sensibilité gravimétrique est constante quelque soit le matériau, et que donc nous obtenons l’incertitude sur notre calcul de la sensibilité gravimétrique de l’ordre

de 3 % suivant le type de matériau utilisé pour la simulation.

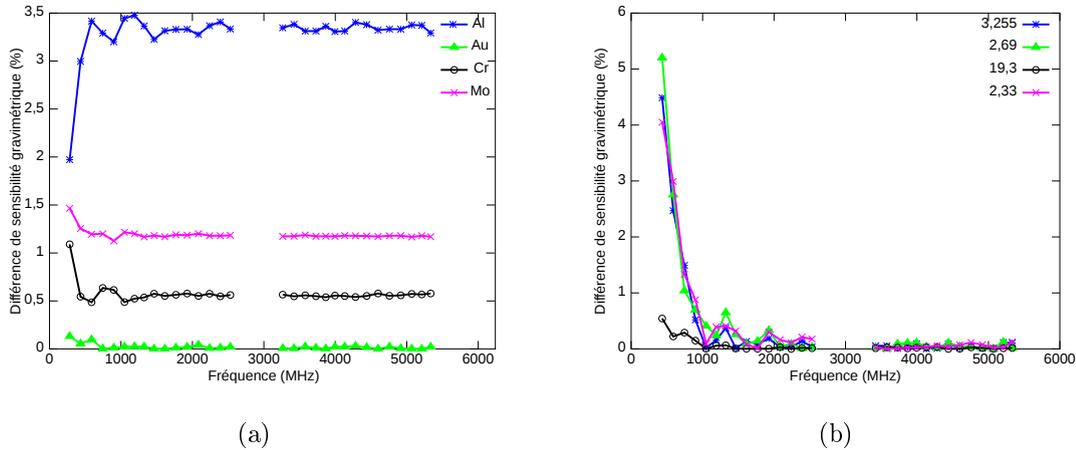


FIGURE 2.15 – Différence de sensibilité gravimétrique d'un résonateur HBAR (AlN/Si) calculée avec le cuivre vs aluminium, or, chrome et molybdène (a). Différence de sensibilité gravimétrique du même résonateur obtenue avec différentes masses volumiques pour un même type de matériau (b).

Nous réalisons le même type de calcul en prenant cette fois comme matériau de base l'or. Nous gardons ses constantes identiques sauf sa masse volumique. En figure 2.16 (a) est représentée la sensibilité en fonction de la fréquence pour différentes masses volumiques. Nous pouvons faire le même constat que pour le matériau de base en cuivre : la sensibilité gravimétrique ne semble pas être influencée par la masse volumique d'un matériau du même type. De plus, en figure 2.16 (b), nous avons représenté la différence de sensibilité gravimétrique calculée pour la même masse volumique mais pour deux types de matériaux différents (or et cuivre). Nous constatons que la variation de sensibilité est de l'ordre de 3 ‰. Nous pouvons considérer alors que le type de matériau et la masse volumique n'ont pas d'influence sur la sensibilité gravimétrique pour de faibles épaisseurs, de l'ordre de 1 nm.

Surfaces sensibles

Nous venons de simuler l'effet d'une masse adsorbée à la surface de notre dispositif sur ses fréquences de résonance, à l'opposé de l'électrode et donc de la couche piézoélectrique. Nous avons pu mettre en avant que suivant la fréquence de résonance, la sensibilité gravimétrique est plus ou moins élevée, le maximum étant atteint pour des résonances présentant des coefficients de couplage intermédiaires entre le maximum possible et les couplages minimums. Cette variation de sensibilité nous amène à considérer l'influence de l'endroit où la masse est adsorbée. Nous calculons alors la sensibilité gravimétrique suite à un dépôt de silice sur l'électrode comme décrit en

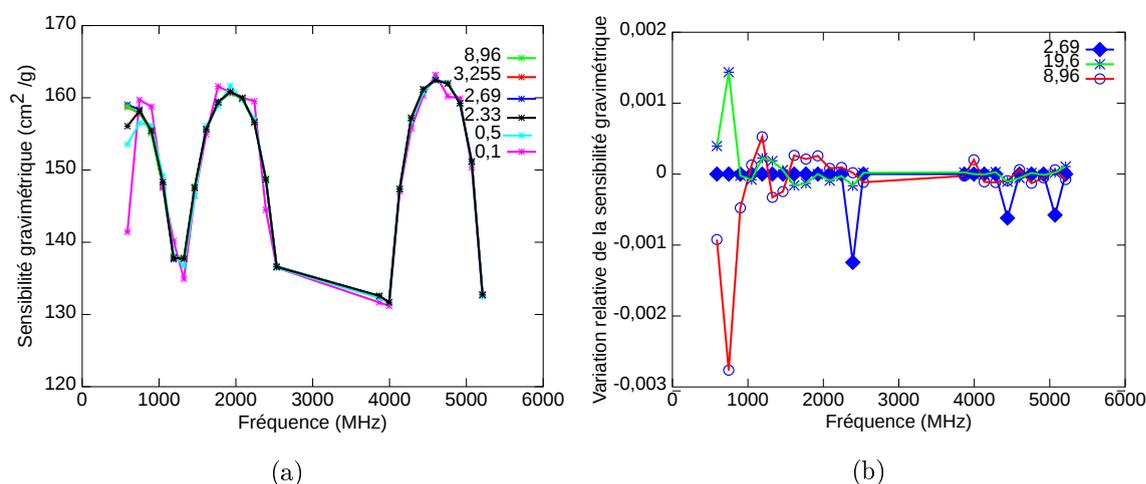


FIGURE 2.16 – Sensibilité gravimétrique d'un résonateur HBAR (AlN/Si) calculée après simulations numériques d'une couche adsorbée de différents matériaux d'une épaisseur de 1 nm de type or avec différentes masses volumiques (a). Différence de sensibilité gravimétrique du même résonateur obtenue avec différentes masses volumiques pour un même type de matériau (à base d'or) pour différentes masse volumique (b).

figure 2.17. Le choix de la silice est motivé par le fait que c'est un matériau isolant, permettant ainsi de ne pas modifier les conditions électriques de l'électrode.

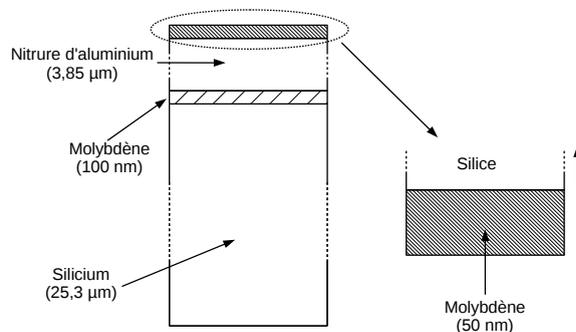


FIGURE 2.17 – Schéma représentant la structure du résonateur HBAR (AlN/Si) et la variation d'épaisseur de silice à la surface de l'électrode pour la simulation numérique et le calcul de la sensibilité gravimétrique dans une telle configuration.

Cette approche nous permet d'observer, une nouvelle fois, une variation de la sensibilité gravimétrique en fonction de la fréquence de résonance à laquelle celle-ci est calculée. Cette variation de sensibilité est représentée en figure 2.18 (a). Nous constatons que cette variation est différente de celles que nous avons mises en évidence lors des premières simulations et représentées en figure 2.9.

En figure 2.18 (b) sont représentées les différentes sensibilités calculées, d'une part pour un dépôt de cuivre et de silice en face arrière (suivant la figure 2.7) et d'autre

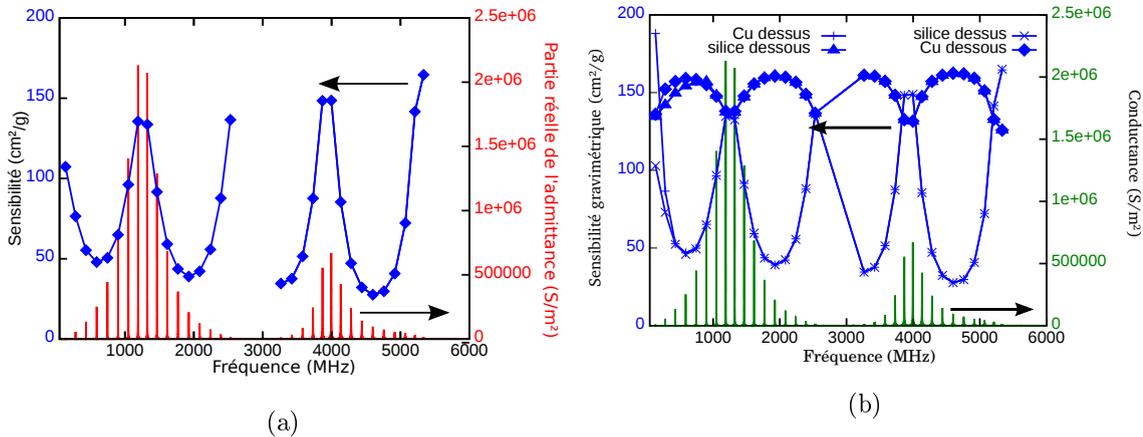


FIGURE 2.18 – Évolution de la sensibilité gravimétrique et de la partie réelle de l'admittance de la réponse d'un résonateur HBAR (AlN/Si) en fonction de la fréquence (a) et comparaison de la sensibilité gravimétrique obtenue lors d'un dépôt de cuivre et de silice en face arrière et en face avant (b), pour chaque fréquence de résonance.

part, pour un dépôt de cuivre et de silice en face avant (figure 2.17), autrement dit sur l'électrode. Afin de respecter les conditions électriques pour le bon fonctionnement de notre résonateur, nous avons modifié les caractéristiques physiques du cuivre dans le fichier de description de ce matériau, afin de le rendre isolant. Ces modifications n'influencent en aucun cas les caractéristiques élastiques du matériau.

Pour l'harmonique 1 de la couche piézoélectrique, les fréquences allant de 100 MHz à 3 GHz environ, la sensibilité gravimétrique maximale obtenue pour un dépôt sur l'électrode est égale à la sensibilité minimale pour un dépôt en face arrière. Cela nous indique que suivant la fréquence à laquelle nous voulons travailler, un dépôt en face avant ou arrière est préconisé. De même, le fait de travailler en face arrière nous impose de sonder notre dispositif à certaines fréquences pour lesquelles la sensibilité gravimétrique est la plus élevée possible. De façon globale, cette comparaison met en avant l'utilisation de la face avant pour des fréquences de fonctionnement correspondant au maximum d'admittance et la face arrière pour les fréquences où le couplage électromécanique est le moins performant. On note par ailleurs que la sensibilité gravimétrique croît avec le numéro d'harmonique du transducteur piézoélectrique seul par un dépôt en face supérieure (sur l'électrode).

Amélioration de la sensibilité

Se fondant sur les résultats que nous avons obtenus, sur l'évolution de la sensibilité gravimétrique en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée, nous pouvons tenter l'amélioration de cette sensibilité en ajustant les différentes épaisseurs à la surface

TABLE 2.5 – Épaisseurs de couche de silice pour l'amélioration de la sensibilité gravimétrique avec les fréquences avant et après dépôt.

Épaisseur (μm)	606	500	450	424	392
Fréquence (MHz)	3305,8		4481,2	4799,6	5242,0
Fréquence sans silice (MHz)	3413,5		4587,2	4904,5	5324,2

du dispositif.

Nous allons utiliser la silice comme matériau pour améliorer la sensibilité gravimétrique de notre HBAR. Ce choix est motivé par le fait que c'est le matériau pour lequel la sensibilité est maximale tout en étant un matériau qui existe. De plus la silice est un matériau qui peut être déposé en couche mince, permettant ainsi la possibilité d'une amélioration de la sensibilité gravimétrique de nos résonateurs déjà existants. Pour différentes fréquences sondées, un maximum de sensibilité se trouvera à une épaisseur donnée.

Le choix des épaisseurs est réalisé de manière arbitraire mais correspond néanmoins à un maximum de sensibilité lors du suivi de fréquence de résonance du résonateur AlN/Si. Les valeurs choisies sont répertoriées dans le tableau 2.5. De plus, l'épaisseur de 500 μm est choisie arbitrairement et ne correspond pas à une valeur définie par les simulations précédentes, ce qui fait que les fréquences n'apparaissent pas pour cette colonne. Nous simulons donc le même empilement que précédemment en ajoutant une couche de silice à la surface sensible de notre dispositif. Suite à cela, nous faisons varier l'épaisseur d'une couche de cuivre sur la silice afin de simuler l'adsorption d'une espèce chimique pour déterminer de nouveau la sensibilité gravimétrique.

Comme nous pouvons le constater sur la figure 2.19 (a et b), la sensibilité gravimétrique est plus élevée que celle initialement calculée avec le cuivre seul. Nous représentons sur ces figures les sensibilités gravimétriques calculées pour une épaisseur de cuivre de 5 nm (a) et de 150 nm (b), pour différentes épaisseurs de silice. Nous pouvons constater que suivant la fréquence à laquelle nous sondons la couche, et donc la longueur d'onde, que les maximums de sensibilité ne sont pas atteints aux fréquences auxquelles nous les attendions. En effet si nous reprenons les fréquences recensées dans le tableau 2.5 nous constatons que pour toutes les épaisseurs de silice, les fréquences auxquelles la sensibilité est maximale, sont inférieures aux fréquences que nous nous attendions à obtenir. Malgré ce point, nous pouvons également souligner le fait que la sensibilité gravimétrique ait été doublée pour la plupart des

épaisseurs de silice, sensibilité gravimétrique calculée après l'ajout d'une épaisseur de cuivre de 5 nm (a). Dans le cas d'une épaisseur de cuivre de 150 nm, nous constatons que la sensibilité gravimétrique chute rapidement pour des fréquences au-delà de 3 GHz.

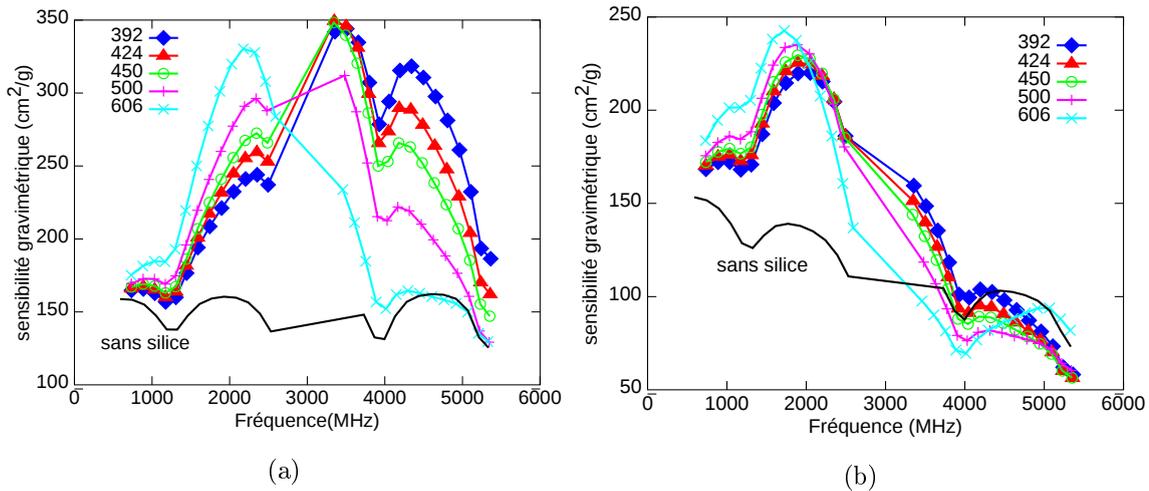


FIGURE 2.19 – Évolution de la sensibilité gravimétrique d'un résonateur HBAR (AlN/Si) en fonction de la fréquence pour différentes épaisseurs de silice. Les sensibilités gravimétriques sont calculées pour une couche supplémentaire de cuivre de 5 nm (a) et 150 nm (b) d'épaisseur.

2.3.2.2 Simulation 1 dimension : LiNbO₃ /quartz

Nous allons maintenant aborder une seconde structure de HBAR. Cette dernière est composée d'une couche piézoélectrique de 15 μm d'épaisseur de LiNbO₃ (YXl)/163° et d'un substrat en quartz d'épaisseur que nous allons faire varier de 450 à 56,25 μm , dont l'orientation cristalline est fixée à (YXlt)/32°/90°. Nous calculons la sensibilité gravimétrique de cette structure pour différentes épaisseurs de quartz afin de vérifier l'influence de cette dimension sur la sensibilité. Nous allons également effectuer les calculs en ajoutant une condition de viscosité afin de simuler le fonctionnement du HBAR dans un milieu liquide. Nous limiterons notre étude à seulement deux plages de fréquences, correspondant à l'harmonique 1 et 3 de la couche piézoélectrique seule. Cela nous permet de diminuer les temps de calculs et de nous concentrer sur les fréquences accessibles à notre électronique d'interrogation décrite au chapitre 4. Notons que la couche utilisée pour simuler une adsorption de masse est composée de cuivre et se situe sur la face arrière de notre HBAR. Le cuivre ainsi que la face arrière sont choisis pour être en accord avec les expériences présentées dans le chapitre 3.

Notons dans un premier temps que l'évolution de la sensibilité gravimétrique est

fidèle à ce que nous avons observé lors des simulations avec la première structure. L'évolution de la fréquence est représentée en figure 2.20 (a) pour une épaisseur de quartz de 350 microns et une épaisseur de LiNbO_3 de 15 microns ainsi que celle de la sensibilité en figure 2.20 (b).

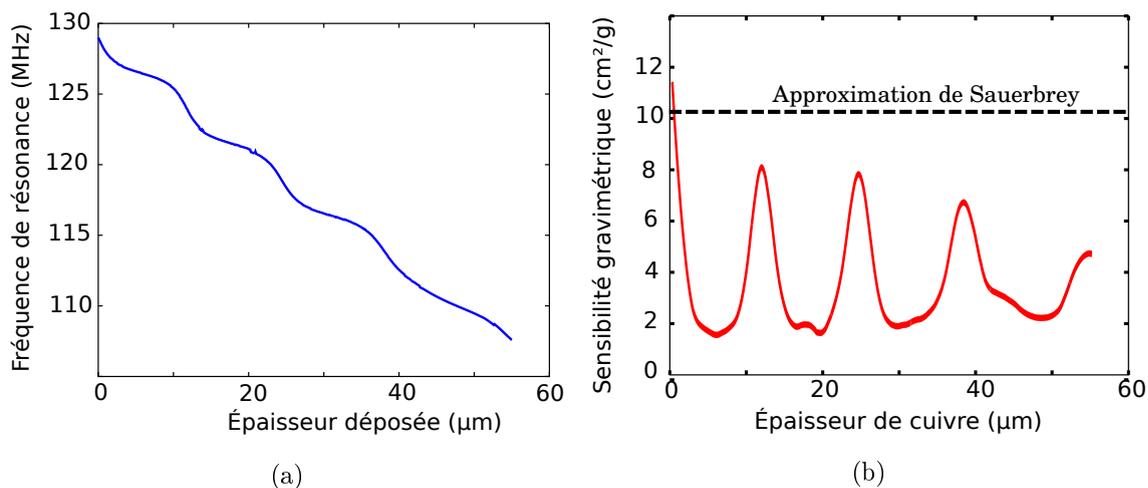


FIGURE 2.20 – Évolution de la fréquence de résonance (a) et de la sensibilité gravimétrique (b) pour un résonateur HBAR (LiNbO_3 (YXl)/ 163° sur quartz (YXlt)/ $32^\circ/90^\circ$) en fonction de l'épaisseur du dépôt de cuivre en face arrière.

Nous avons dans le tableau 2.6 la sensibilité gravimétrique calculée pour différentes épaisseurs de substrat. Afin d'avoir une représentation globale, nous rassemblons les valeurs maximales, minimales et moyennes de la sensibilité pour les deux plages de fréquence étudiées pour une épaisseur de cuivre déposée en face arrière de 3 nm. Nous donnons également les sensibilités gravimétriques théoriques calculées par l'équation (1.11) en prenant en considération l'épaisseur totale du résonateur HBAR.

Nous constatons que l'amincissement de la couche de quartz permet d'augmenter notablement la sensibilité gravimétrique de notre dispositif. Pour une épaisseur de quartz divisée par deux, la sensibilité moyenne est pratiquement doublée. Notons que la montée en fréquence n'est pas une fin en soi mais elle permet d'augmenter la dynamique de mesure, ce qui, dans une configuration différentielle, permet d'améliorer le rapport signal sur bruit. En effet la sensibilité gravimétrique semble augmenter plus rapidement pour une gamme de fréquence allant de 50 à 250 MHz à mesure que l'épaisseur de quartz diminue. Nous effectuons les mêmes calculs en ajoutant une couche d'eau visqueuse semi-infinie sur la couche de cuivre, afin de prendre en compte les effets d'amortissement qu'induit un tel milieu. Nous représentons dans le tableau en annexe B les valeurs de sensibilités maximales, minimales et moyennes obtenues pour un dépôt en face arrière de 3 nm de cuivre.

TABLE 2.6 – Sensibilités gravimétriques calculées pour une couche de cuivre de 3 nm, pour différentes épaisseurs de substrat (quartz).

Gamme de fréquence (MHz)	50 - 150				300 - 550			
Épaisseur de quartz (μm)	450	225	112,5	56,25	450	225	112,5	56,25
nombre de modes sondés	53	28	14	7	51	26	13	8
sensibilité max (cm^2/g)	10,95	21,28	49,57	118,83	8,34	16,57	32,71	63,85
sensibilité min (cm^2/g)	7,41	14,43	27,80	46,81	7,88	14,93	27,65	49,07
sensibilité moyenne (cm^2/g)	8,67	17,71	36,99	80,43	8,24	16,18	31,21	58,90
sensibilité théorique par Sauerbrey (cm^2/g)	8,39	16,77	33,54	67,1	8,38	16,77	33,54	67,1

Nous constatons que les sensibilités gravimétriques ne sont que très peu affectées par la présence de l'eau et ce, quelque soit l'épaisseur du substrat. À titre d'exemple et de comparaison, la sensibilité gravimétrique moyenne obtenue pour une épaisseur de quartz de 225 μm en présence d'eau est de 17,82 cm^2/g pour une gamme de fréquence de 50 à 250 MHz. En l'absence d'eau, cette sensibilité est de 17,71 cm^2/g , pour les mêmes épaisseur et gamme de fréquence. Cependant, l'effet de l'eau influe grandement sur le coefficient de qualité des résonances. Afin d'illustrer ce fait, nous calculons la sensibilité gravimétrique pour deux plages de fréquence, pour une épaisseur de cuivre déposée en face arrière (1 nm), avec ou sans eau. Nous en déduisons le facteur de qualité ainsi que le coefficient de couplage afin d'observer l'effet du dépôt et de la présence d'eau sur ces derniers. Notons que ces différents résultats sont établis pour deux épaisseurs de quartz, 225 et 112,5 μm . Dans un premier temps, nous représentons en figure 2.21 la réponse électrique des HBARs simulés. Nous pouvons souligner que l'épaisseur de quartz détermine bien l'espacement spectral entre chaque résonance. Celui-ci est globalement doublé lorsque l'épaisseur de quartz est diminuée de moitié.

Nous avons noté en début de ce chapitre que l'espacement fréquentiel entre les résonances dépend de l'épaisseur du substrat. Nous avons voulu vérifier ce fait en calculant la différence entre chaque fréquence de résonance que nous avons reportée

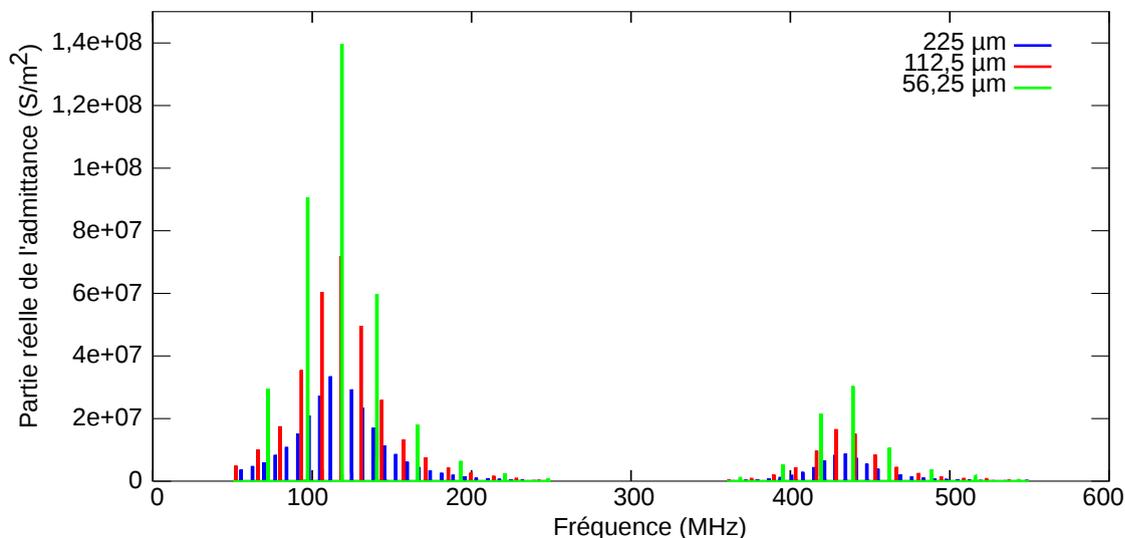


FIGURE 2.21 – Conductance d’un résonateur HBAR (LiNbO_3 (YXl)/ 163° sur quartz (YXlt)/ $32^\circ/90^\circ$) pour différentes épaisseurs de substrat.

sur la figure 2.22 (a et b). Nous avons alors remarqué que l’espace entre les résonances n’est pas fixe mais évolue en fonction de l’indice du mode. Notons dans un premier temps que l’espacement est maximal lorsque le couplage électromécanique est minimal et inversement, l’espacement est minimal pour les plus forts coefficients de couplage. Le coefficient de couplage suit également cette tendance de l’espacement spectral des modes, il double lorsque l’épaisseur du substrat est divisée par deux. En effet, la somme des coefficients de couplage de chaque mode est égale au coefficient de couplage de la couche piézoélectrique [97]. La diminution de l’épaisseur du substrat entraîne une diminution du nombre de modes et donc augmente le coefficient de couplage pour chacun d’entre eux. Cependant, nous n’avons pas assez d’informations pour affirmer que la variation d’espacement entre les fréquences dépende du coefficient de couplage, mais il semble qu’ils soient liés.

Nous constatons sur la figure 2.23 (b) que la sensibilité gravimétrique est plus ou moins élevée suivant la résonance sondée. Comme nous l’avons vu précédemment pour le cas de HBARs composés d’AlN sur silicium, nous pouvions nous attendre à une différence de sensibilité. Cependant, la sensibilité évolue fortement entre deux résonances successives. Il apparaît également que la différence entre les sensibilités gravimétriques soit plus importante lorsque le coefficient de couplage de la résonance est maximum. Notons également que le facteur de qualité est notablement différent pour les deux épaisseurs de quartz considérées (figure 2.23 – d). L’eau a également un effet sur ce dernier et plus l’épaisseur de quartz est fine, plus cet effet est important.

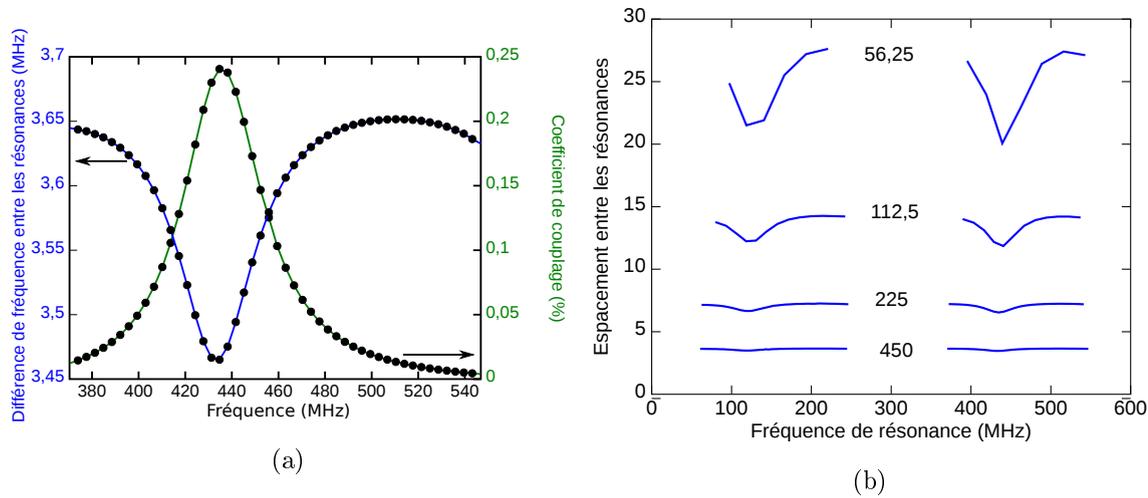


FIGURE 2.22 – (a) Espacement entre les résonances et le coefficient de couplage d'un résonateur HBAR (LiNbO_3 (YXl)/ 163° sur quartz (YXlt)/ $32^\circ/90^\circ$) en fonction de la fréquence de résonance pour une épaisseur de substrat de $450 \mu\text{m}$. (b) Espacement entre les fréquences de résonance pour quatre épaisseurs de substrat (450 ; 225 ; $112,5$; $56,25 \mu\text{m}$) en fonction de la fréquence de résonance.

En effet, le coefficient de qualité chute avec la présence d'eau, plus dans le cas d'une lame de quartz de $112,5 \mu\text{m}$ par rapport à celle de $250 \mu\text{m}$, mais cette tendance semble moins marquée pour les fréquences aux alentours de 250 MHz . La coupe de quartz utilisée pour ces simulations est (YXlt)/ $32^\circ/90^\circ$. Elle permet la propagation des ondes de cisaillement pur, ce qui nous permet de déduire que pour une épaisseur de $112,5 \mu\text{m}$, le déplacement en surface mouillée est plus intense que pour le quartz à $225 \mu\text{m}$. Ceci peut également expliquer la sensibilité doublée pour des conditions identiques. Le coefficient de couplage est divisé par quatre environ dans le cas d'une épaisseur de quartz de $225 \mu\text{m}$ lorsque de l'eau est ajoutée. Ce même coefficient est divisé par sept lorsqu'on ajoute une couche d'eau pour une épaisseur de quartz de $112,5 \mu\text{m}$. Cela nous indique que plus nous diminuons l'épaisseur du substrat, plus la sensibilité gravimétrique augmente tandis que le facteur de qualité de résonance a tendance à diminuer, ce qui correspond à un transfert d'énergie dans le milieu adjacent plus efficace. Notons que le coefficient de couplage augmente avec la diminution de l'épaisseur de substrat et qu'il n'est que très peu influencé par la présence d'eau. Cette augmentation du coefficient de couplage est dû à la distribution du couplage du mode de cisaillement pur de la couche piézoélectrique seule sur tous les modes d'épaisseur du substrat. La diminution de l'épaisseur de quartz engendre une diminution du nombre de modes et donc une augmentation du coefficient de couplage pour chacun d'eux.

Nous représentons en figure 2.24 la même étude mais pour une gamme de fré-

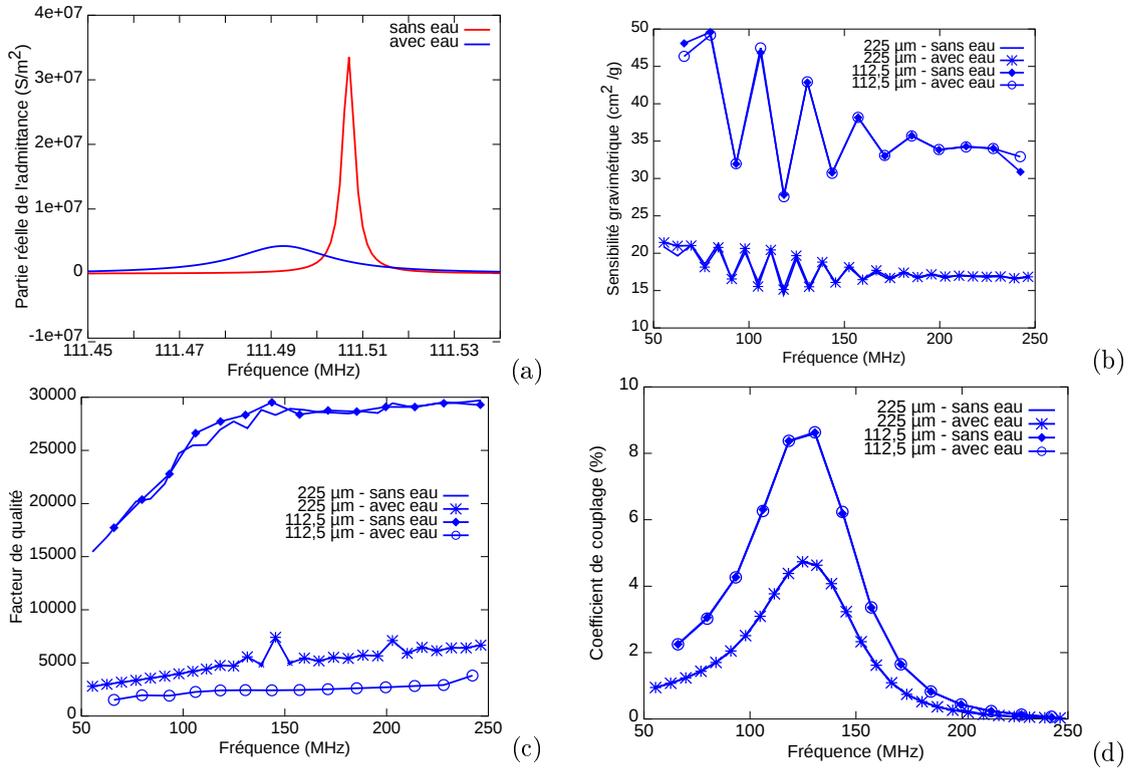


FIGURE 2.23 – Simulation d'un résonateur HBAR LiNbO₃ (YXl)/163° sur quartz (YXlt)/32°/90° pour une gamme de fréquence allant de 50 à 250 MHz. L'effet d'un ajout d'eau est représenté en (a), ainsi que la sensibilité gravimétrique (b), le facteur de qualité (c) et le coefficient de couplage (d) pour chaque résonance et pour deux épaisseurs de quartz, avec et sans eau.

quence différente (360–550 MHz), aux alentours de l'harmonique 3 de la couche piézoélectrique. La première remarque que nous pouvons faire concerne l'évolution de la sensibilité gravimétrique S en fonction du numéro de résonance sondée. Nous constatons que S évolue de la même façon que pour le HBAR composé d'AlN et silicium (paragraphe 2.3.2.1 et figure 2.9 – a). À l'opposé de la première gamme de fréquence pour ce même empilement (figure 2.23), la sensibilité gravimétrique augmente lorsque la fréquence de résonance s'éloigne de la zone centrale de la gamme. Notons également que cette sensibilité est maximale lorsque le facteur de qualité de la résonance est minimal. Cette observation peut être réalisée sur les deux gammes de fréquence. Nous pouvons souligner le fait que le facteur de qualité, pour cette gamme de fréquence, est affecté de la même manière par la présence de l'eau. En effet, pour une épaisseur de quartz de 225 μm, le facteur de qualité est divisé par cinq lorsque l'eau est présente par rapport au facteur de qualité calculé en son absence. De même, pour la seconde épaisseur (112,5 μm), le facteur de qualité est divisé par sept entre les deux conditions de calcul. Le coefficient de couplage est quant à lui

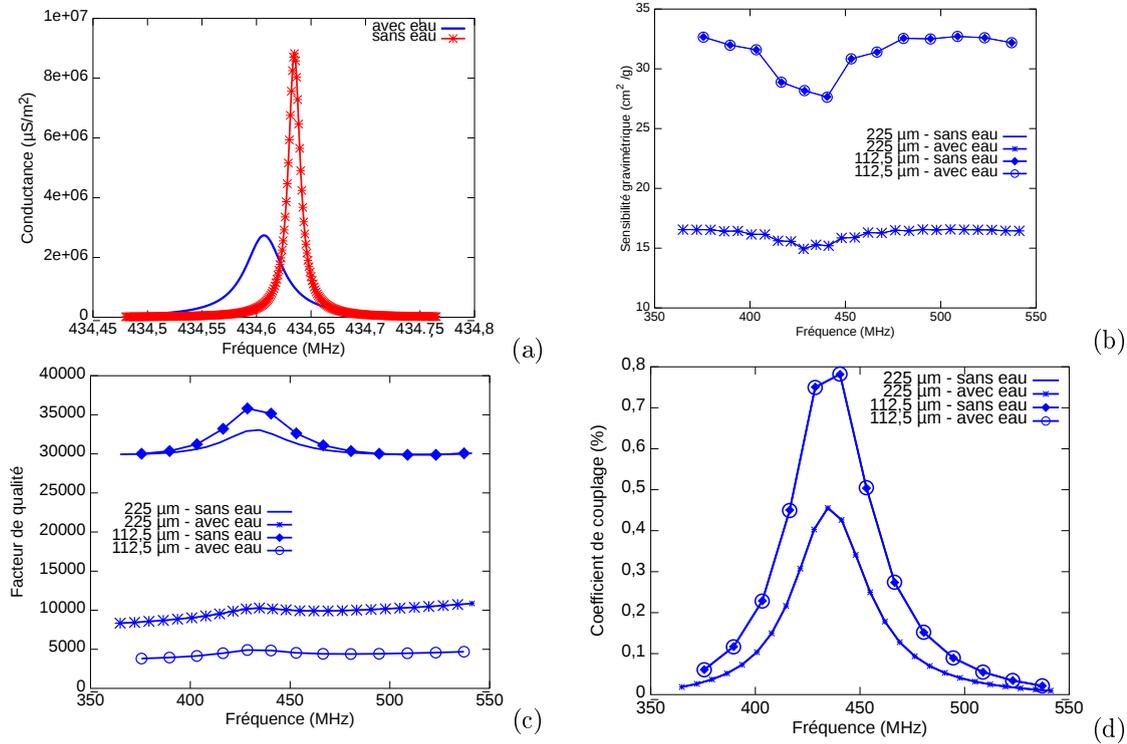


FIGURE 2.24 – Simulation d'un résonateur HBAR (LiNbO_3 (YX1)/ 163° sur quartz (YXlt)/ $32^\circ/90^\circ$) pour une gamme de fréquence allant de 360 à 550 MHz. L'effet d'un ajout d'eau est représenté en (a), ainsi que la sensibilité gravimétrique (b), le facteur de qualité (c) et le coefficient de couplage (d) pour chaque résonance et pour deux épaisseurs de quartz, avec et sans eau.

indépendant de la présence d'eau pour cette gamme de fréquence. Nous allons maintenant nous intéresser à la sensibilité gravimétrique de cette architecture soumise à un dépôt de silice sur la face opposée, c'est-à-dire du côté de l'électrode.

Nous constatons que pour le cas d'un dépôt à la surface de l'électrode d'un matériau isolant, la sensibilité est maximale pour les résonances présentant un maximum de conductance (Fig. 2.25 – a). Ceci est en accord avec les précédentes observations réalisées lors du calcul de la sensibilité gravimétrique d'un résonateur AlN/Si suite à un dépôt de silice sur l'électrode. La variation de la sensibilité en fonction du mode pour une épaisseur donnée sur la face arrière (Fig. 2.25 – b) est différente de celle observée lors de l'étude de la première structure. En effet, dans un premier temps, nous avons observé un maximum de sensibilité pour un minimum de conductance (Fig. 2.9), alors que dans le cas présent, la sensibilité diminue lorsque la fréquence augmente. Signalons tout de même qu'au maximum de conductance, la sensibilité semble chuter légèrement, conformément à ce que nous avons observé jusqu'à présent.

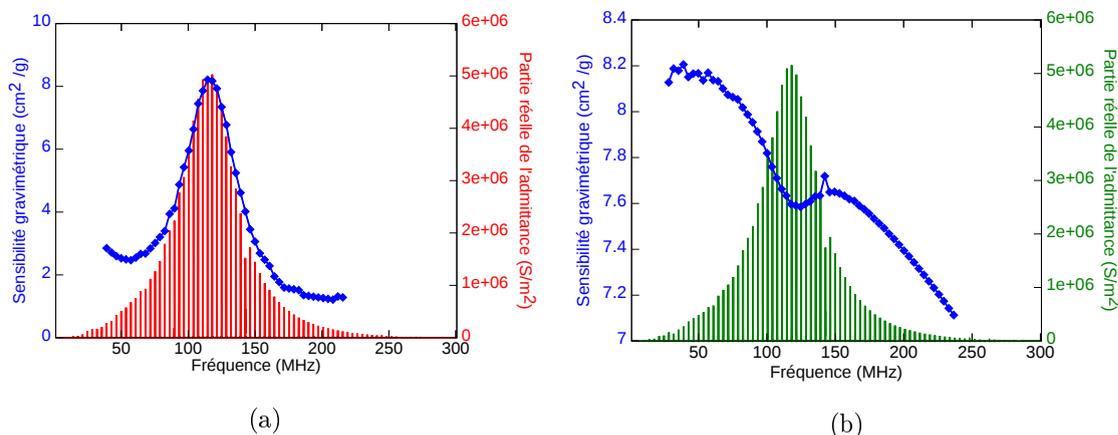


FIGURE 2.25 – Sensibilité gravimétrique d'un résonateur HBAR (LiNbO_3 (YXl)/ 163° sur quartz (YXlt)/ $32^\circ/90^\circ$) à une épaisseur donnée ($0,525 \mu\text{m}$) de silice sur l'électrode (a) et de cuivre (b) sur la face arrière pour une gamme de fréquence.

Les simulations effectuées pour cette coupe de quartz ont été réalisées pour une large plage de fréquence, comme nous pouvons le constater en figure 2.26 (a). Cette plage de fréquence s'étend de 1 MHz à 1,2 GHz, nous permettant ainsi de travailler sur quatre modes de pompage (fondamental, harmonique 3, 5 et 7 de la couche piézoélectrique seule) du substrat. Grâce à cela, nous pouvons comparer l'évolution de la sensibilité gravimétrique avec la variation de l'épaisseur de silice déposée (Fig. 2.26 – b).

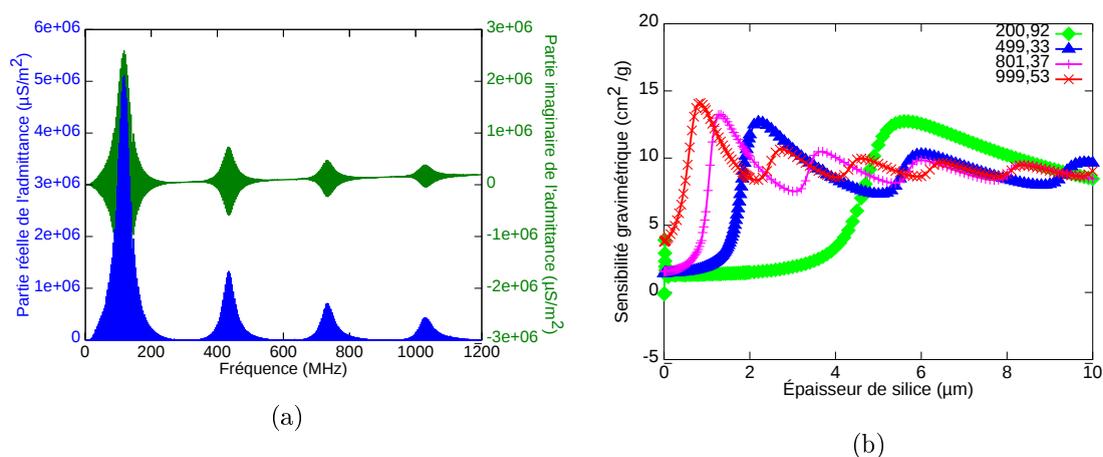


FIGURE 2.26 – Partie réelle et imaginaire de l'admittance d'un résonateur HBAR (LiNbO_3 (YXl)/ 163° sur quartz (YXlt)/ $32^\circ/90^\circ$) pour une gamme de fréquence étendue (a) et évolution de la sensibilité gravimétrique pour différentes fréquences en fonction de l'épaisseur de silice déposée sur l'électrode (b).

Nous constatons en figure 2.26 (b) que la sensibilité gravimétrique présente un

maximum pour chaque fréquence représentée. Ces maxima sont présents à différentes épaisseurs, répertoriées dans le tableau 2.7.

TABLE 2.7 – Fréquence de résonance et numéro de résonance associé.

Fréquence de résonance (MHz)	200,92	499,34	801,37	999,53
sensibilité maximale (cm^2/g)	12,643	11,125	13,238	14,101
épaisseur (μm)	5,6	1,625	1,325	0,850
longueur d'onde (μm)	17,91	7,21	4,49	3,60
rapport	3,2	4,44	3,39	4,2

La première observation qui peut être faite à la vue de ces résultats est le lien entre la longueur d'onde de la résonance et l'épaisseur de silice à laquelle la sensibilité est maximale. En effet, pour une fréquence d'environ 200 MHz, l'épaisseur de silice pour laquelle la sensibilité est maximale est de 5,6 μm . Si l'on divise cette valeur par quatre (rapport obtenu par Mansfeld [72]), nous obtenons 1,4 microns et ainsi nous nous trouvons proche des 1,325 microns que l'on obtient pour une fréquence quatre fois plus élevée (800 MHz). La même observation peut être faite pour les fréquences de 500 MHz et 1 GHz. Afin de pouvoir comparer ces résultats avec ceux obtenus par Mansfeld [72], nous devons connaître la vitesse de l'onde élastique dans le matériau constituant la couche sondée, afin de déduire la longueur d'onde de l'onde élastique. Nous considérons la vitesse de l'onde élastique dans la silice de l'ordre de 3600 m/s. Le rapport calculé entre l'épaisseur à laquelle la sensibilité est maximale et la longueur d'onde est proche de ce qui est obtenu par Mansfeld. Il semble que l'association quartz/silice est plus propice à ce que le maximum de sensibilité se trouve à une épaisseur d'un quart de longueur d'onde. Il semble donc que l'article [72] fait état d'un cas particulier, mais sans pour autant l'affirmer car rien dans cet article nous l'indique.

Nous pouvons également nous intéresser à l'évolution du coefficient de couplage en fonction de l'épaisseur déposée et donc de la sensibilité. En figure 2.27 sont représentés le coefficient de couplage et la sensibilité gravimétrique pour la fréquence de résonance de 800 MHz en fonction de l'épaisseur de silice. La fréquence de 800 MHz est choisie à titre d'exemple. Le comportement décrit ici est valable pour les autres résonances. Nous constatons que le coefficient de couplage est dépendant de l'épaisseur de silice déposée sur l'électrode. De ce fait, la sensibilité gravimétrique est également liée à ce coefficient.

Il semble donc que la sensibilité gravimétrique soit dépendante du coefficient de couplage, au sens où elle augmente lorsque ce dernier est maximal. Il faut alors se

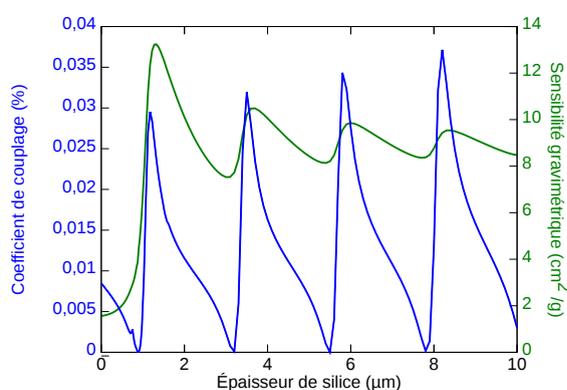


FIGURE 2.27 – Variation du coefficient de couplage et de la sensibilité d’un résonateur HBAR (LiNbO_3 (YXl)/ 163° sur quartz (YXlt)/ $32^\circ/90^\circ$) en fonction de l’épaisseur de silice déposée sur l’électrode pour une fréquence de résonance de 800 MHz.

poser la question du choix de la résonance sélectionnée pour effectuer une mesure gravimétrique.

2.3.2.3 Conclusions

Cette première partie nous a permis de simuler le comportement de nos résonateurs ainsi que de calculer leur sensibilité gravimétrique sous différentes conditions. Nous avons pu mettre également en avant l’influence du choix de la surface que nous considérons sensible, autrement dit, la surface sur laquelle sera déposée la couche chimique permettant la sélection des molécules à détecter. Nous avons remarqué que le côté de l’électrode présente un avantage puisque la sensibilité est maximale pour une conductance maximale. Cependant, ce cas ne sera pas étudié de façon plus précise car les dispositifs que nous avons fabriqués ne sont pas compatibles avec cette configuration (nécessité de passiver les électrodes). Nous insistons également sur le fait que cette configuration ne correspond pas à notre philosophie première. Cette dernière consiste à localiser les électrodes d’un côté du HBAR connectées par wire bonding. Cette méthode nous permet d’éviter le contact entre les électrodes et l’analyte qui de fait peut être de nature corrosive.

Dans la suite de ce chapitre et de ce manuscrit, nous ne travaillerons donc que sur la face arrière des dispositifs. Afin de calculer leur réponse en prenant en compte la taille des électrodes, nous passons sur un second logiciel de calcul qui est présenté dans la partie suivante.

2.3.3 Simulation pour analyse : outils globaux

Nous venons de résumer les résultats de différentes simulations réalisées avec un outil de base nous permettant d'évaluer les comportements globaux des résonateurs HBARs. Nous allons maintenant décrire un second outil plus complexe permettant de simuler plus finement le comportement de nos HBARs. Nous montrons qu'avec ce type d'outil, utilisant la méthode des éléments finis, nous prenons en considération la taille de l'électrode afin d'être le plus fidèle possible à la structure réelle.

2.3.3.1 Présentation de la simulation 2 dimensions

Description de la structure

Afin de définir la structure du HBAR en tenant compte de la structure effective d'excitation et plus particulièrement pour simuler les structures à modes couplés que nous utiliserons lors de la phase expérimentale des travaux, nous devons réaliser un maillage, définissant les points utilisés par l'outil de calcul comme support de description du milieu. À titre d'exemple, nous représentons en figure 2.28 une structure simple composée d'une électrode et d'un matériau défini comme piézoélectrique par la suite. Le potentiel électrique est appliqué entre l'électrode (en bleu) et le matériau piézoélectrique (rouge). Le dessous du matériau piézoélectrique est « relié » au logiciel précédemment introduit (*sensibilité*) afin de calculer les phénomènes de radiation des ondes de ces matériaux. De plus, de chaque côté du matériau piézoélectrique, nous périodisons artificiellement la structure afin de simplifier le calcul pour le logiciel.

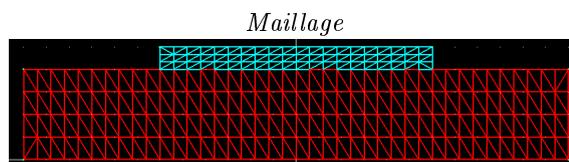


FIGURE 2.28 – Exemple de définition d'une structure maillée pour la simulation d'un dispositif composé d'une électrode (bleu) et d'un matériau piézoélectrique (rouge).

Notons que chaque maille décrite en figure 2.28 représente un point de calcul pour le logiciel. Il faut donc prendre en compte les longueurs d'onde que l'on veut simuler afin de déterminer l'écart entre chaque maille en se basant sur les conditions de Shannon-Nyquist. En effet, si l'espace entre les mailles est trop grand, la définition de notre structure ne sera pas assez fine, ce qui aura pour conséquence un sous-échantillonnage des points dans l'espace. La réponse électrique de notre dispositif ne sera alors que très peu précise et peu fidèle au comportement réel de ce dernier. À

partir de cette description, les logiciels de calcul utilisent la méthode des éléments finis afin de simuler la vibration élastique en fonction des paramètres définis ci-après. Cette structure est ensuite « reliée » à l'empilement des différentes couches (Fig. 2.6) par la méthode des éléments de frontière. En pratique, seule la zone inhomogène d'excitation doit être discrétisée, aussi dans le cas présent, seule la structure de l'électrode et du matériau piézoélectrique sont définis en deux dimensions, nous donnant la possibilité de simuler plus fidèlement la génération des ondes élastiques. Le reste de l'empilement du HBAR est défini par sa fonction de Green, intégrée dans les éléments de frontières. L'ensemble rend compte de façon très fidèle du comportement des résonateurs que nous utilisons dans nos expériences.

Optimisation du temps de calcul

Le temps de calcul d'une telle simulation peut s'avérer très long, de l'ordre de l'heure pour des fréquences allant de 10 à 800 MHz. Afin d'optimiser la simulation, un effort doit être fait sur la structure maillée. Plus le maillage est fin, plus il y a de points définissant la structure, plus le système algébrique final est grand et son temps de résolution important. Cependant, nous avons vu que la finesse de maillage détermine la longueur d'onde que nous pouvons atteindre avec les calculs. Il faut donc dans un premier temps réaliser différentes simulations à la fréquence désirée, et donc à la longueur d'onde choisie, avec différents maillages afin de déterminer l'espacement maximal entre chaque maille. Différents niveaux de précision de la description du comportement physique du milieu sont disponibles, avec également des conséquences sur la précision de notre simulation et sur le temps de calcul. Tous ces paramètres sont choisis pour une réponse calculée la plus fidèle possible tout en gardant un temps de calcul raisonnablement court (quelques heures maximum).

2.3.3.2 HBARs simple et double port

Avant d'effectuer les simulations, nous devons nous assurer de l'accord entre les simulations à une dimension et à deux dimensions. Pour cela nous calculons la sensibilité gravimétrique d'un empilement composé de LiNbO_3 ($1,5 \mu\text{m}$) sur quartz ($35 \mu\text{m}$), épaisseurs identiques à celles utilisées plus loin dans cette partie (2.3.3.3). En figure 2.29, nous retrouvons la sensibilité gravimétrique, en fonction de l'épaisseur de cuivre déposée, calculée avec une simulation à une et deux dimensions.

La proximité des valeurs, permet de valider l'usage du modèle à deux dimensions pour le calcul de la sensibilité gravimétrique. Cet outil à deux dimensions nous permet de tenir compte de la taille des électrodes et donc d'optimiser ce paramètre. Nous pouvons donc calculer l'influence de la taille de l'électrode sur la sensibilité

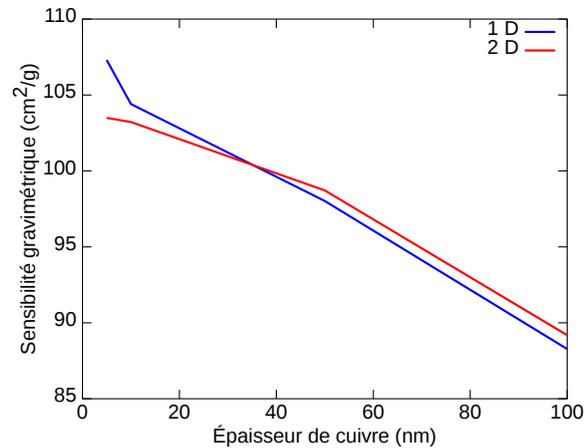


FIGURE 2.29 – Évolution de la sensibilité gravimétrique en fonction de l'épaisseur de cuivre déposée, pour une simulation à une et deux dimensions.

gravimétrique. Dans le tableau 2.8 sont répertoriées les sensibilités gravimétriques obtenues à une fréquence donnée pour un HBAR à base de LiNbO_3 sur quartz, dont les épaisseurs sont fixes mais avec une taille d'électrode qui varie. Nous pouvons constater que la sensibilité gravimétrique reste constante malgré la variation de la taille de l'électrode. Ce paramètre ne rentrera donc pas en compte dans la conception du résonateur du point de vue de la sensibilité gravimétrique.

TABLE 2.8 – Sensibilités gravimétriques calculées pour différentes largeurs d'électrode.

Largeur électrode (μm)	100	200	300	400
Fréquence (GHz)	1,3065	1,3064	1,3063	1,3063
Sensibilité gravimétrique (cm^2/g)	109	108,3	108,6	108,6

Cependant, la largeur de l'électrode d'un HBAR est un paramètre important dans le cas de résonateurs couplés. En effet, afin d'être interrogeable en boucle ouverte avec notre électronique embarquée décrite dans le chapitre 3, nous utilisons des HBARs couplés mesurés en double port. Le nouvel outil que nous venons de décrire nous permet de simuler le comportement en transmission du dispositif. Pour cela, nous devons créer le maillage correspondant à nos deux électrodes, illustré en figure 2.30.

La simulation en deux dimensions nous permet de définir la largeur de chaque électrode ainsi que son épaisseur que l'on fixe à 200 nm. Nous pouvons également

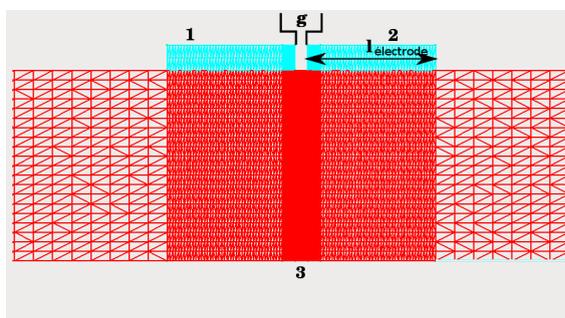


FIGURE 2.30 – Archétype de la structure utilisée lors de nos simulations avec deux électrodes (1 et 2) de largeur $l_{\text{électrode}}$ et espacées d'un écart g sur le matériau piézoélectrique (3).

définir l'espace (g) entre les deux électrodes. Cet espace est très important car il conditionne le taux de couplage entre les modes et donc l'efficacité de transmission (S_{21}), comme nous pouvons le voir en figure 2.31. Ces simulations sont réalisées pour un HBAR, composé de LiNbO_3 (YX1163 – $7 \mu\text{m}$) sur quartz (YX134t90 – $345 \mu\text{m}$), avec une taille d'électrode fixe ($100 \mu\text{m}$), dont les caractéristiques ne correspondent pas à ceux que nous utilisons mais à ceux utilisés dans le projet pour lequel ces simulations ont été réalisées (projet ORAGE, DGA). Cependant l'influence de l'écart entre les électrodes peut être transposée pour n'importe quelles dimensions et coupe de LiNbO_3 et de quartz. Pour un écart de $80 \mu\text{m}$, les deux HBARs sont sous-couplés, c'est-à-dire que le niveau de transmission correspondant est à peine supérieur à la ligne de base de la fonction de transfert. Pour un écart inférieur ou égal à $40 \mu\text{m}$, le couplage des ondes élastiques est suffisant pour obtenir une transmission d'énergie entre les deux résonateurs. Notons cependant que pour de très faibles écarts ($< 20 \mu\text{m}$), la réponse du dispositif n'est plus une simple résonance mais s'apparente à un filtre dont la bande passante dépend de l'espace entre les électrodes. Une distance inter-électrode de $40 \mu\text{m}$ permet l'existence d'un mode unique correspondant à la limite de dégénérescence des modes symétriques et antisymétriques de la structure pour cette fréquence et pour un minimum de pertes d'insertion. Le point de fonctionnement est optimal pour l'application « résonateur ».

Ces simulations ont également mis en avant la dépendance de l'écart entre les électrodes et les tailles de ces dernières. En effet, plus les électrodes sont grandes, plus elles doivent être proches l'une de l'autre pour que le couplage soit correct entre les deux résonateurs. La taille des électrodes ne sera pas définie en fonction de la sensibilité voulue, mais du couplage souhaité en fonction de l'écart entre les électrodes qu'il est possible d'atteindre et de la fréquence de travail. Notons également que plus les électrodes sont grandes plus les pertes d'insertion sont réduites.

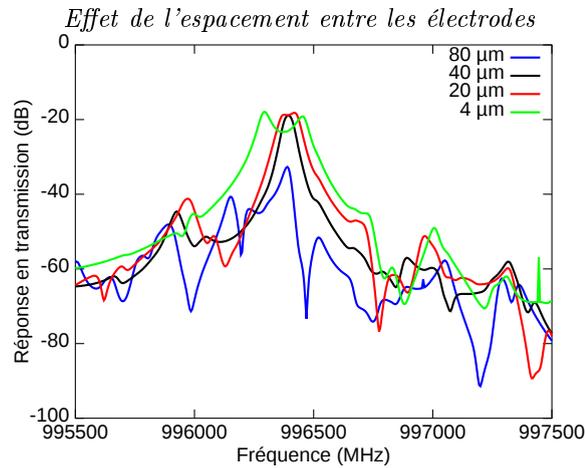


FIGURE 2.31 – Illustration du passage du sous-couplage (bleu) au sur-couplage (vert) lorsque l'espacement entre les électrodes est réduit.

Nous allons maintenant nous intéresser à la différence de sensibilité entre un HBAR simple et un HBAR couplé. Pour cela nous simulons un HBAR de $1,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur pour la couche de LiNbO_3 et de $35 \mu\text{m}$ de quartz. Nous calculons sa réponse électrique en réflexion sur les deux électrodes et en transmission entre les deux électrodes.

Variation de fréquence et sensibilité gravimétrique en réflexion et transmission

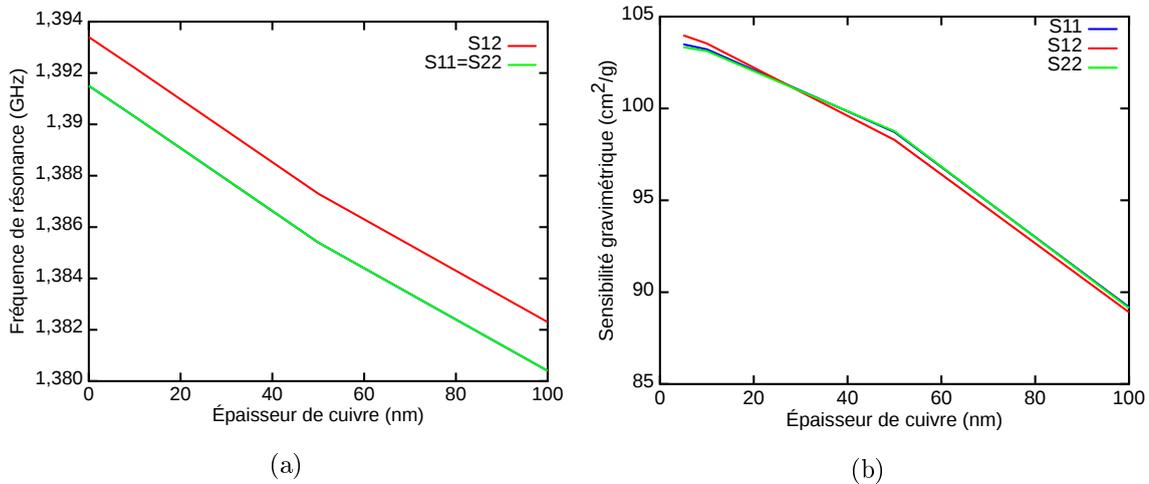


FIGURE 2.32 – Variation de la fréquence résonance (a) suite à un dépôt de cuivre pour les réponses en transmission et réflexion d'un HBAR couplé. Variation de la sensibilité gravimétrique (b) dans les mêmes conditions que pour (a).

Nous constatons en figure 2.32 (a) que les réponses en réflexion de chacune des deux électrodes sont identiques. La fréquence de résonance en transmission est décalée d'environ 20 MHz par rapport à celle obtenue en réflexion. Notons cependant que

les sensibilités calculées (figure 2.32 – b) sont les mêmes que l'on soit en réflexion ou en transmission. De ce fait, pour la suite de cette partie, nous ne travaillons qu'avec les réponses en réflexion. Nous fixons également la largeur de l'électrode à $250 \mu\text{m}$ car elle n'influence pas le calcul de la sensibilité.

2.3.3.3 Simulation de plusieurs mesures physiques

Principe de la simulation

Nous voulons mettre en avant dans cette partie l'influence de la température sur la sensibilité gravimétrique de nos résonateurs HBAR. Pour cela nous allons faire varier la température à laquelle nous caractérisons notre dispositif tout en modifiant l'épaisseur de cuivre en face arrière pour le calcul de la sensibilité gravimétrique. Nous effectuons ces calculs avec et sans eau visqueuse afin de rendre compte d'un éventuel changement de comportement de nos HBARs. Le but de ces simulations est de déterminer s'il est possible d'utiliser un seul et unique HBAR pour la mesure de plusieurs paramètres physiques tels que la température, un effet de masse et la présence d'eau. Cette étude se fonde sur la variation de l'orientation cristalline du quartz, permettant d'effectuer une compensation en température suivant l'orientation choisie. La modification de l'orientation cristalline a pour conséquence la présence de résonances supplémentaires, particulièrement si les axes cristallins des deux matériaux ne sont plus parfaitement ajustées. Afin de faciliter au mieux l'étude du comportement de ces résonances, nous avons choisi de travailler avec une structure de HBAR beaucoup plus fine qu'au préalable. En effet, au lieu de travailler avec des épaisseurs de LiNbO_3 de $15 \mu\text{m}$ et de quartz de $350 \mu\text{m}$, nous simulons une structure de $1,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur de LiNbO_3 et de $35 \mu\text{m}$ de quartz. Ceci a pour effet de multiplier par dix l'espacement spectral entre chaque résonance. Nous illustrons ceci en figure 2.33 où l'on peut constater que les résonances sont très proches les unes des autres pour les épaisseurs déjà simulées (a et b). En revanche, pour des épaisseurs divisées par dix, l'espacement fréquentiel des résonances en facilite le suivi (c et d).

L'outil de simulation en deux dimensions nous permet de visualiser la déformation du maillage utilisé pour la description des électrodes. En figure 2.34 est représentée la déformation du maillage utilisé par les ondes élastiques générées pour les modes à 1,3892 (a) et 1,4114 GHz (b), correspondant aux deux dernières résonances de la figure 2.33. Ces déformations montrent l'orthogonalité des deux modes liés à la rotation de 45° par rapport à la configuration étudiée jusqu'ici. En effet, l'alignement cristallin utilisé jusqu'alors (LiNbO_3 (YXl)/ 163° sur quartz (YXlt)/ $32^\circ/90^\circ$) permettait le couplage du mode de cisaillement lent seul, excité dans cette coupe de niobate

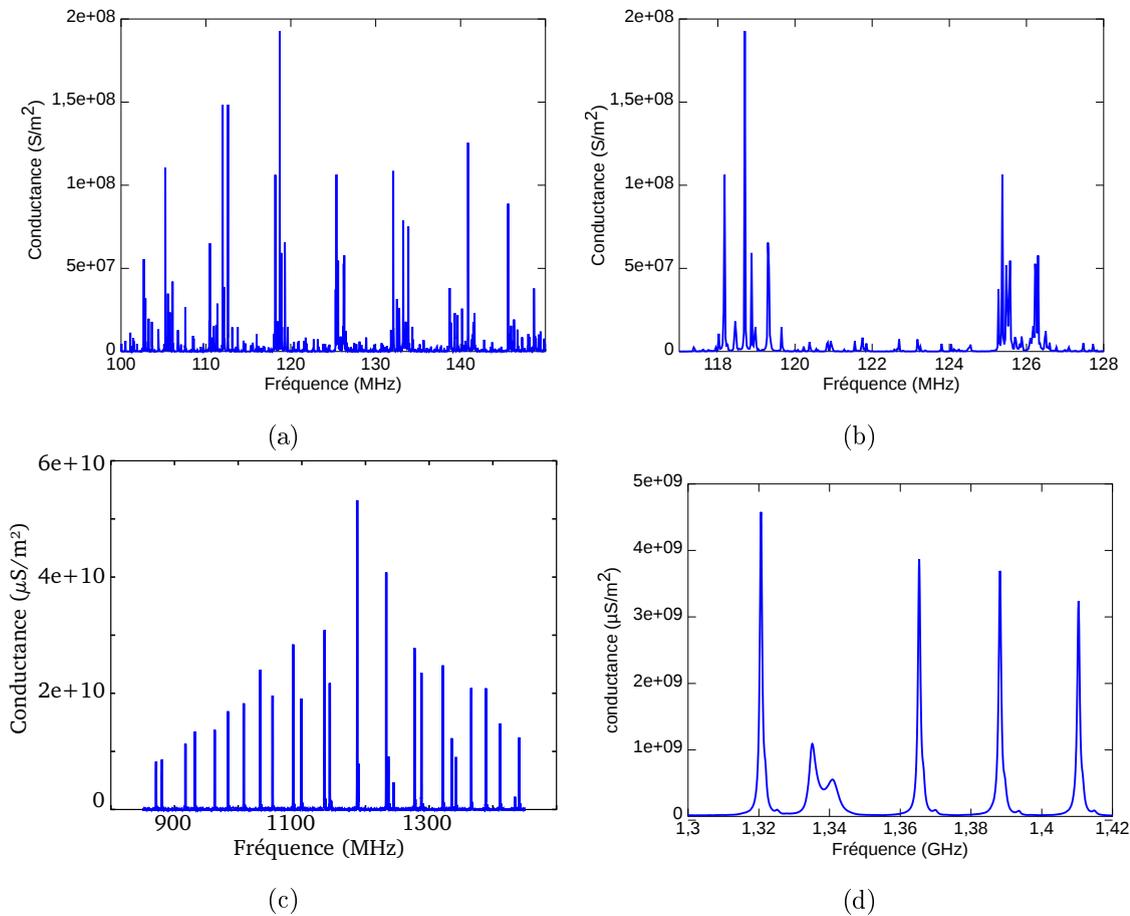


FIGURE 2.33 – Partie réelle de l’admittance d’un résonateur HBAR (LiNbO_3 (YXI)/ 163° sur quartz (YXlt)/ $32^\circ/90^\circ$) pour différentes gammes de fréquences et épaisseurs de LiNbO_3 ainsi que de quartz afin de mettre en avant la séparation fréquentielle des résonances. a et b sont obtenus pour un HBAR de $15 \mu\text{m}$ de LiNbO_3 de $350 \mu\text{m}$ de quartz, c et d pour un HBAR dont les épaisseurs sont dix fois plus faibles ($1,5$ et $35 \mu\text{m}$).

de lithium avec le mode lent de la coupe de quartz de sensibilité en température positif. Une désorientation de 45° de la coupe de quartz permet de distribuer à efficacité égale l’énergie acoustoélectrique du mode de pompage sur les modes de cisaillement rapide et lent du quartz, ce qui explique la densification du spectre observée en figure 2.33.

Ce nouvel outil nous permet de conclure sur la polarisation des modes et donc de distinguer les modes à cisaillement rapide des modes à cisaillement lent. Ceci aura son importance lors de l’étude du comportement des différentes résonances vis-à-vis des effets dûs à la variation de la température et la variation de l’épaisseur de la couche de cuivre sur la surface sensible.

Cette partie n’a pas pour but de trouver la meilleure sensibilité gravimétrique

Visualisation des ondes élastiques générées.

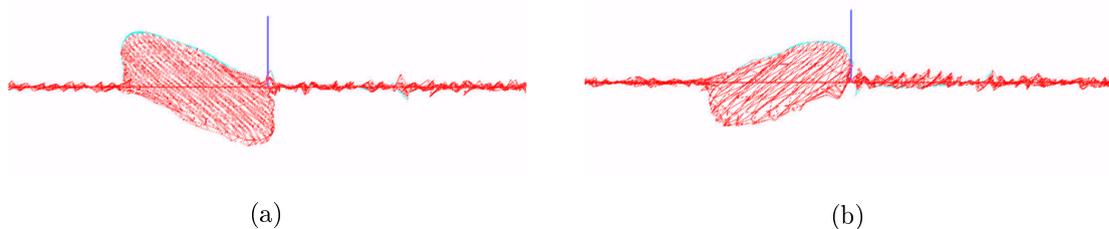


FIGURE 2.34 – Représentation du déplacement à la surface du substrat pour les ondes élastiques générées pour deux fréquences, 1,3892 (a) et 1,4114 GHz (b). La polarisation orthogonale des deux modes est ainsi visualisée, laissant présager d'une sensibilité différente aux conditions environnementales du capteur.

possible. Nous voulons vérifier ici, pour une gamme de fréquence choisie, si il y a une relation entre le décalage en fréquence et la présence d'un liquide. De plus nous vérifions l'influence de la température sur la sensibilité gravimétrique et l'influence du dépôt de métal sur la dérive thermique de la réponse du résonateur HBAR.

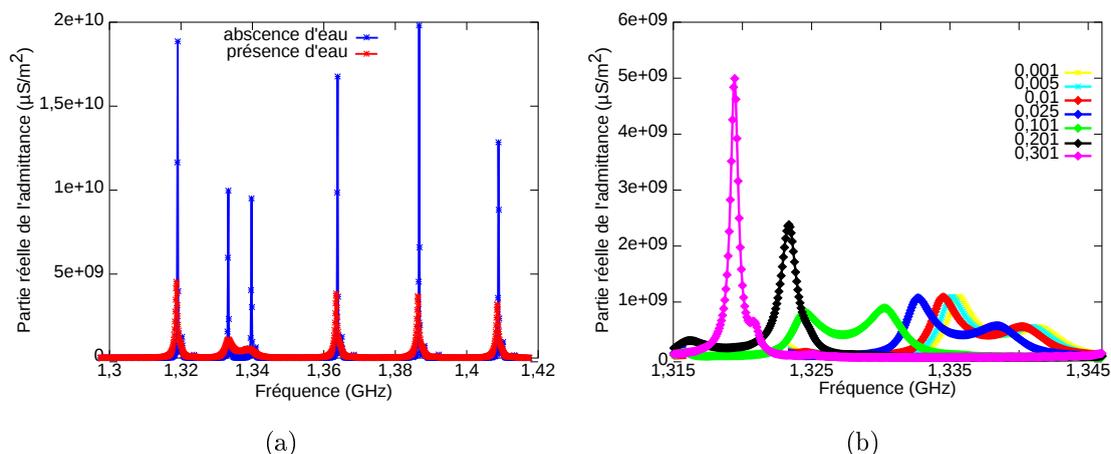


FIGURE 2.35 – Effet de la présence d'eau sur la réponse d'un résonateur HBAR (LiNbO_3 (YXl)/ 163° sur quartz (YXlt)/ $32^\circ/45^\circ$) et l'effet d'une épaisseur de cuivre (en μm) en présence d'eau.

Résultats

Nous constatons sur la figure 2.35 (a) que la présence d'eau affecte fortement deux résonances et atténue quatre autres résonances pour la coupe de quartz (YXlt)/ $32^\circ/45^\circ$. Nous constatons également que le dépôt de cuivre sur la face arrière entre la couche de quartz et l'eau, permet à l'une des deux résonances de ne plus être atténuée.

Dans la suite de ce chapitre nous nous concentrerons exclusivement sur la coupe

(YXlt)/34°/45°. La réponse d'un résonateur associé à une telle coupe de quartz est représentée en figure 2.36 (a). Notons également que chaque résonance, de la figure 2.36 (a), est représentée par un numéro dont la correspondance avec la fréquence est définie dans le tableau 2.9.

TABLE 2.9 – Fréquence de résonance et numéro de résonance associé – LiNbO₃ (YXl)/163° sur quartz (YXlt)/32°/45°.

Numéro de résonance	1	2	3	4	5
Fréquence (GHz)	1,3220	1,3463	1,3668	1,3960	1,4119

Lors de la visualisation de la déformation du maillage en considérant cette coupe de quartz, nous constatons que les modes numéro 1, 3 et 5 sont de même nature. Les modes 2 et 4 ont une polarisation perpendiculaire par rapport aux modes impairs. La différence de fréquence entre les modes 1 3 et 5 est d'environ 450 MHz et que cette différence est d'environ 500 MHz pour les modes pairs, nous pouvons en conclure que le groupe de mode impair est à polarisation de cisaillement lent et le groupe pair à polarisation de cisaillement rapide.

Nous étudions dans un premier temps l'effet de la température sur la sensibilité gravimétrique. Nous pouvons constater sur la figure 2.36 (b) que la sensibilité gravimétrique est largement plus influencée par l'épaisseur de cuivre déposée que par la température pour une variation de 75°C. En effet, pour chaque résonance, la sensibilité gravimétrique diminue de 80 % lorsque l'épaisseur déposée passe de 5 à 300 nm. Cette sensibilité varie d'environ 10 % pour une température allant de 25 à 100°C.

Nous pouvons donc en déduire que la température n'influence que très peu la sensibilité gravimétrique si l'on considère la variation induite par l'épaisseur de cuivre. En figure 2.37 est représentée pour chaque mode, la variation relative de fréquence en fonction de la température pour différentes épaisseurs de quartz. Nous constatons que chaque mode ne dérive pas de la même manière. En effet, les modes 1, 3 et 5 présentent une variation de fréquence relative négative lorsque la température augmente (proche de la compensation de température thermique, CTF1 < 3 ppm.K⁻¹ – tableau 2.10) tandis que les modes 2 et 4 présentent une variation de fréquence qui augmente.

Les coefficients moyens de température en fréquence (CTF) d'ordre 1 et 2 de chaque mode sont répertoriés dans le tableau 2.10. Nous qualifions de moyens ces coefficients car pour leurs déterminations, nous effectuons la moyenne sur les fré-

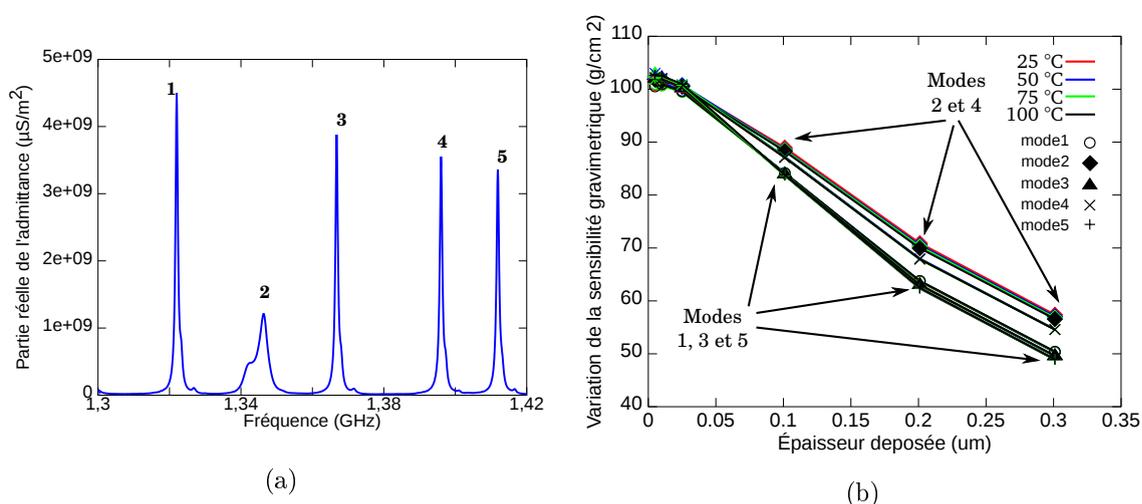


FIGURE 2.36 – Représentation des cinq modes choisis pour le calcul des sensibilités gravimétriques d’un HBAR LiNbO_3 (YX1)/163° sur quartz (YXlt)/34°/45° sur ces résonances. (a) Distribution spectrale considérée pour l’analyse. (b) Évolution de la sensibilité gravimétrique pour les cinq modes en fonction de l’épaisseur déposée et de la température.

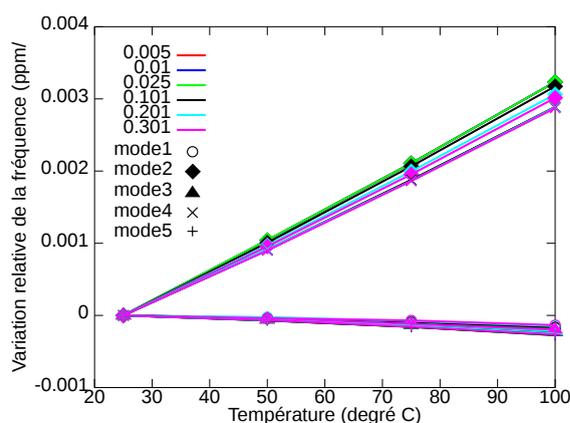


FIGURE 2.37 – Évolution des fréquences de résonance en fonction de la température pour différentes épaisseurs de cuivre déposées.

quences de résonance pour toutes les épaisseurs simulées ici.

$$\frac{\Delta f}{f_0} = CTF_1(T - T_0) + CTF_2(T - T_0)^2 \quad (2.6)$$

avec CTF_1 et CTF_2 , respectivement les coefficients de température en fréquence du premier et du second ordre, T la température et T_0 la température ambiante (ici 25°C).

Si nous prenons l’exemple du mode 2, nous constatons que plus l’épaisseur de cuivre augmente, plus la dérive en fréquence due à la température sera affectée par cette épaisseur. En effet, la couche de cuivre subit elle aussi l’influence de la

TABLE 2.10 – Coefficients moyens de température en fréquence pour chaque mode analysé.

CTF	mode 1	mode 2	mode 3	mode 4	mode 5
ordre 1 (ppm)	-1,0230	39,780	-1,7669	35,265	-2,2698
ordre 2 (ppb)	-15,262	36,359	-15,893	42,732	-17,722

température. Le cuivre aura donc un effet sur la structure globale vis-à-vis de la température et donc de la compensation de ses effets. Néanmoins, nous voyons que cet effet peut être considéré comme négligeable par rapport à la sensibilité globale mise en évidence .

Nous venons de considérer l'évolution de la sensibilité à la température de la fréquence de différents modes en fonction de l'épaisseur de cuivre. Lorsque nous représentons la variation de la fréquence de résonance de chaque mode au cours du dépôt de cuivre pour différentes températures (figure 2.38), l'indépendance des modes impairs vis-à-vis de la température est flagrante en comparaison des modes pairs.

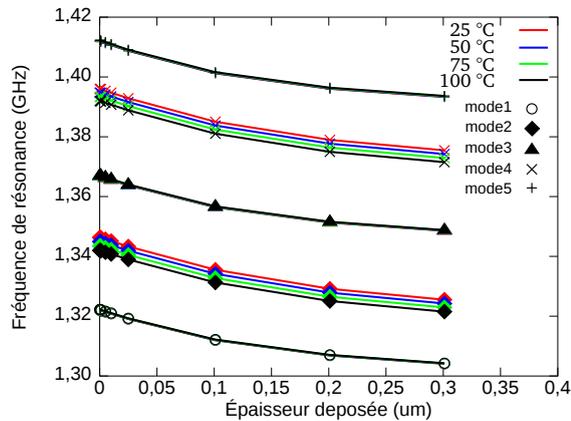


FIGURE 2.38 – Évolution de la fréquence de chaque résonance en fonction de l'épaisseur de cuivre déposée pour différentes températures.

Nous constatons qu'à partir d'une certaine épaisseur de cuivre (100 nm), la variation de fréquence lors du dépôt de cuivre est constante entre les modes 3 et 1, ainsi que pour les modes 3 et 5. Cette constance indique que ces trois modes évoluent de la même façon en fonction de l'épaisseur de cuivre déposée. De plus, la température n'a que très peu d'influence sur ces résonances. Cela nous permet d'avoir une compensation des effets de température et une mesure gravimétrique. Cette compensation permet, lors du suivi des deux autres modes (2 et 4), de déduire la température de l'environnement dans lequel le dispositif se situe et donc d'effectuer une mesure

différentielle visant à séparer les deux contributions de variation de fréquence.

Nous pouvons déterminer l'épaisseur adsorbée à la surface du résonateur par la formule suivante, issue de l'équation (1.5) :

$$\Delta e = \frac{\Delta f}{f_0} \times \frac{1}{S \times \rho}. \quad (2.7)$$

En ne considérant que les coefficients de la dépendance linéaire de la fréquence à la température (développement au 1^{er} ordre autour de la température ambiante T_0), nous obtenons l'équation suivante :

$$\Delta f = f_0 CTF_1 \Delta T, \quad (2.8)$$

avec $\Delta T = T - T_0$.

Les équations 2.7 et 2.8 nous permettent d'identifier la limite de détection gravimétrique compte tenu des fluctuations de température de l'environnement de mesure :

$$\Delta e = \frac{f_0 CTF_1 \Delta T}{f_0} \times \frac{1}{S \times \rho} = \frac{CTF_1}{S \times \rho} \times \Delta T. \quad (2.9)$$

En nous fondant sur les valeurs de sensibilité représentées en figure 2.36 (b), c'est-à-dire comprises entre 50 et 100 cm²/g et une variation de température d'1 K, nous pouvons déterminer l'épaisseur adsorbée avec une erreur de l'ordre de 2 nm pour le mode 1 (1,322 GHz). Le second mode (1,3463 GHz), fortement sensible à la température, ne présente qu'une résolution environ dix fois moins bonne et sert donc à déterminer la température lors du dépôt. Nous pouvons alors déterminer l'épaisseur adsorbée et déduire la température en analysant le décalage en fréquence du mode 2.

Ces simulations nous montrent un point intéressant de l'utilisation d'un résonateur HBAR, mais elles ont besoin d'être complétées et approfondies afin de permettre de statuer sur une possible mesure multiphysique avec un seul dispositif. Pour mesurer trois grandeurs physiques, il faut trois mesures de fréquence avec des sensibilités différentes, d'où l'intérêt d'une structure capable d'exciter trois modes, deux modes de cisaillement présentée ici et le mode longitudinal. Ainsi nous pouvons résoudre N équations à N inconnues (N=2 ici, ou N=3 avec le mode longitudinal). Si la sensibilité d'un des modes est très différente de celle des autres, la résolution du système d'équations s'en trouve simplifiée puisque les autres contributions deviennent négligeables. La figure 2.38 montre en tout état de cause que l'on peut réaliser une mesure gravimétrique différentielle et définir une limite de détection malgré tout.

2.4 Bilan – conclusion

La simulation des résonateurs HBAR nous a permis dans un premier temps, de comprendre leur fonctionnement de base et de caractériser l'influence des différentes couches, piézoélectrique et substrat, sur la réponse électrique de tels dispositifs. La caractérisation de la sensibilité gravimétrique pour un HBAR AlN/Si a mis en avant la dépendance de sa sensibilité gravimétrique en fonction de la surface sur laquelle la matière est adsorbée. En effet, l'impédance acoustique ainsi que l'épaisseur estimée de la couche adsorbée devront être prises en compte pour la conception du dispositif ainsi que pour le choix de la fréquence de fonctionnement. Nous avons également mis en avant deux voies d'amélioration de la sensibilité gravimétrique. L'une par amincissement du substrat, pour un HBAR LiNbO₃ /quartz, limitée aujourd'hui par les étapes technologiques, et l'autre par le dépôt d'une couche supplémentaire de silice, pour un HBAR AlN/Si. Enfin, nous avons étudié l'influence de la température sur un HBAR LiNbO₃ /quartz, lors d'un dépôt de cuivre en face arrière, et mis en avant la possibilité d'effectuer une mesure gravimétrique compensée des effets de température.

Nous allons maintenant décrire l'électronique mise en œuvre au cours de ces travaux, permettant l'utilisation de résonateur HBAR pour effectuer une mesure gravimétrique pour la détection d'espèces chimiques.

Chapitre 3

Outils de caractérisation : électronique embarquée

Dans ce chapitre, nous présentons l'électronique de mesure développée tout au long de ces travaux. Dans un premier temps, nous expliquerons les raisons qui nous ont poussé à développer une électronique embarquée pour la mesure des dispositifs gravimétriques. Dans une seconde partie, nous verrons le fonctionnement de base de l'électronique qui consiste en une mesure en boucle ouverte de la variation de phase de la fonction de transfert d'un quadripôle, correspondant à une variation de la vitesse de phase de l'onde élastique se propageant ou piégée dans le dispositif. Dans la partie suivante seront exposées les différentes caractéristiques opératoires de l'électronique embarquée. Nous présenterons ensuite, les améliorations apportées à ces caractéristiques par l'utilisation de composants différents. Nous nous sommes essentiellement concentrés sur la stabilité de la mesure de phase afin de repousser notre limite de détection jusqu'à atteindre $0,025^\circ$.

3.1 Pourquoi une électronique embarquée ?

Le développement de notre électronique de mesure se fonde sur l'amélioration des caractéristiques opératoires d'une méthode par oscillateur tout en gardant une excellente dynamique comme le propose un analyseur de réseau sans l'inconvénient du balayage en fréquence. L'utilisation des capteurs à ondes élastiques comme oscillateur permet une précision de la mesure du décalage en fréquence de l'ordre de 10^{-2} Hz pour une fréquence de travail aux alentours de 100 MHz et un taux de rafraîchissement d'une seconde. Cependant cette méthode ne s'adapte pas à toutes les gammes de capteurs. En effet le contrôle de gain automatique ne permet pas

d'utiliser des capteurs avec de faibles pertes d'insertion différentes, pouvant varier de -5 à -30 dB imposant une faible réjection ce qui a pour conséquence d'obtenir des oscillations dont la fréquence n'est pas totalement maîtrisée. Une telle gamme de fonctionnement pour le contrôle de gain n'est pas envisageable contrairement aux analyseurs de réseau dont la gamme de fonctionnement dépasse largement celle des oscillateurs, de l'ordre de 100 dB de dynamique pour un analyseur de réseau de gamme ZVL fabriqué par Rohde&Scharwz. Nous voulons donc associer les deux qualités de ces deux méthodes pour ainsi obtenir une électronique fonctionnant en boucle ouverte à fréquence fixe nous permettant d'effectuer une mesure toutes les 12 ms et permettant l'interrogation de capteur dont les pertes d'insertions peuvent être disparates grâce à une dynamique de 60 dB.

Le développement d'une électronique embarquée est également motivé par le faible encombrement que nous offre un système embarqué comparé à un système de mesure sur table à base d'appareils individuels. Les dimensions de l'électronique ($25 \times 15 \times 5 \text{ cm}^3$) que nous avons développée permet un transport aisé. Notre système peut également être utilisé sous une sorbonne de chimiste dont l'espace est souvent réduit. Ceci facilite les tests effectués par les chimistes qui peuvent utiliser le système de mesure afin de vérifier le comportement des couches sensibles développées. Le système peut également être embarqué sur un véhicule afin d'effectuer une détection d'explosifs comme cela était initialement prévu dans le projet ROHLEX, ceci sera détaillé dans le chapitre 5.

De plus, l'électronique que nous avons développée consomme peu d'énergie électrique (5 W), et peut donc devenir une alternative intéressante du point de vue économique comparé aux habituels analyseurs de réseau.

3.2 Fonctionnement de base

Dans cette section, nous retrouvons le principe de fonctionnement de notre électronique et la stratégie d'interrogation employée. Nous décrivons également les différents composants utilisés ainsi que leurs limitations. Ensuite, nous allons développer les solutions mises en place pour améliorer le système de mesure en termes de sensibilité.

3.2.1 Principe de la mesure

3.2.1.1 Interrogation en boucle ouverte

L'électronique développée est fondée sur l'interrogation en boucle ouverte des dispositifs à ondes élastiques pour une mesure gravimétrique. Pour cela, il faut générer un signal électrique Radio-Fréquence – RF – afin d'exciter les transducteurs. Cela permettra de générer une onde élastique qui elle-même excitera d'autres transducteurs qui fourniront un signal électrique RF. Ces signaux devront être comparés afin de déterminer la variation de célérité de l'onde élastique, censée correspondre à une perturbation de la propagation de l'onde produite par un effet de masse à la surface du capteur dans le cas de la microbalance. Dans un premier temps, nous allons utiliser à cette fin différents composants regroupés sur le schéma simplifié de la figure 3.1. Nous retrouvons ici le microcontrôleur qui pilote deux synthétiseurs numériques de fréquence nommé DDS – Direct Digital Synthesiser – via le bus SPI – Serial Peripheral Interface – qui fournissent les signaux RF nécessaires à l'interrogation des capteurs. Le principe de notre mesure est fondé sur la comparaison des signaux d'excitation et des signaux que nous retourne le capteur. Nous utilisons un démodulateur I/Q – In-phase/Quadrature of phase – afin de comparer ces signaux et un atténuateur variable pour compenser les pertes d'insertion du capteur et pour rester dans la gamme de mesure du démodulateur. Chaque étape décrite précédemment fera l'objet d'une description plus détaillée dans les sections suivantes.

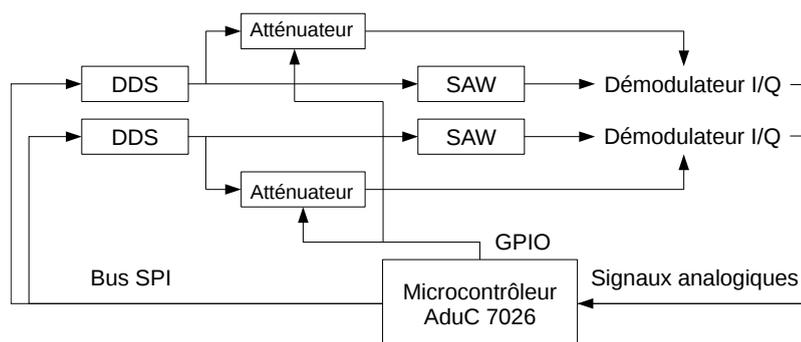


FIGURE 3.1 – Schéma général du principe de la mesure en boucle ouverte utilisant un microcontrôleur, deux synthétiseurs de fréquence (DDS), deux atténuateurs programmables à l'aide d'entrées et sorties numérique GPIO – General-Purpose Input/Output – et deux démodulateurs I/Q.

Nous avons fait le choix de deux DDS, dont les performances sont décrites en section 3.2.3, et de deux démodulateurs I/Q afin de mesurer deux capteurs de structure identique pour permettre une mesure différentielle. Un des deux capteurs est sensible au gaz à détecter et le second non. Ainsi nous pouvons nous affranchir

des effets environnementaux, tels que les variations de pression ou de température. Nous pouvons également rejeter les phénomènes d'adsorption non spécifiques, présents quelque soit le type de réaction et susceptible d'entacher la mesure d'erreurs dans une configuration non différentielle.

3.2.1.2 Principe de l'interrogation

Les démodulateurs I/Q nous permettent d'obtenir la phase et l'amplitude de la fonction de transfert (paramètre S_{21}) des dispositifs mesurés. Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.2, un balayage en fréquence peut être réalisé, afin d'obtenir la réponse spectrale du dispositif sondé. Ce résultat permet de sélectionner la fréquence à laquelle nous voulons mesurer la variation de la célérité de l'onde élastique. En effet, comme nous travaillons en boucle ouverte, deux conditions sont à respecter afin de réaliser une mesure. Dans un premier temps, il faut que la dynamique de la fonction de transfert soit telle que la fonctionnement du système ne soit pas remis en cause par la fonctionnalisation de la surface de test du capteur. Il faut donc se situer proche du maximum (idéalement au maximum) de l'amplitude du paramètre S_{21} , qui correspond à la croix rouge en figure 3.2. Cette information est directement fournie par l'électronique embarquée qui permet d'une part de déterminer le maximum de l'amplitude et également de rechercher la fréquence correspondante.

Une fois ce maximum trouvé, nous recherchons une fréquence dans la zone spectrale, proche de la précédente, pour laquelle la variation de phase suit une loi linéaire. La phase d'une microbalance dépend notoirement du dépôt de masse sur sa surface sensible. Nous recherchons donc une plage spectrale pour laquelle la variation de phase est proche de la linéarité et donc éloignée de toutes autres perturbations.

3.2.2 Contrôleur

Maintenant que nous avons grossièrement défini la stratégie d'interrogation que nous allons utiliser, penchons nous sur le choix du microcontrôleur. Pour cela, nous allons faire la liste des différents périphériques dont nous avons besoin afin de piloter les différents composants précités ainsi que les moyens nécessaires pour obtenir les informations désirées.

3.2.2.1 Nos besoins

Source de fréquence

Le signal RF nécessaire à l'utilisation de capteurs à ondes élastiques de surface est synthétisé à l'aide d'un DDS fourni par Analog Device sous l'appellation

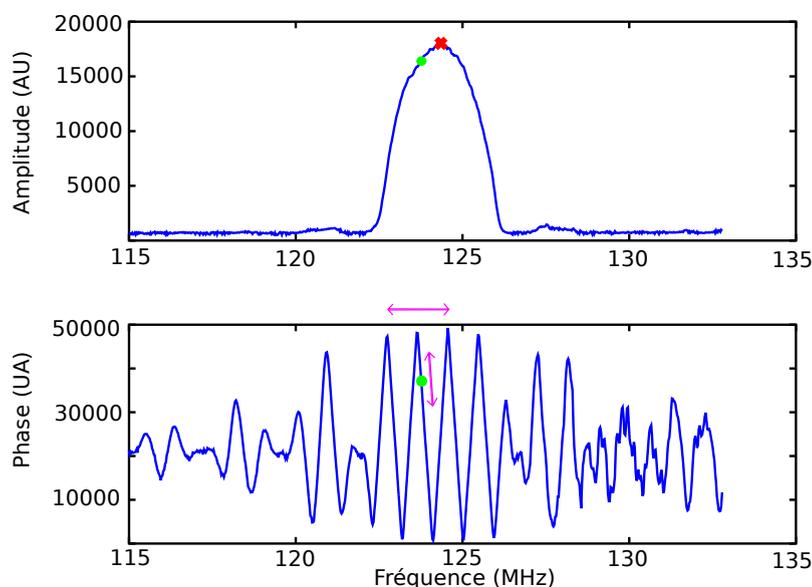


FIGURE 3.2 – Amplitude (haut) et phase (bas) de la fonction de transfert (paramètre S_{21}) d'un dispositif SAW obtenus par balayage en fréquence grâce à l'électronique de la fig 3.1 (une voie).

AD9954. Ce composant se pilote via le bus SPI et nécessite, dans une configuration des plus simples, de pouvoir piloter trois broches supplémentaires. Nous utiliserons deux DDS, sachant que la plupart des broches à piloter seront communes, nous n'aurons besoin que d'un bus SPI pour la génération des signaux RF, et de quatre ports numériques pour la gestion de ces deux composants.

Mesure de la grandeur physique

Afin d'effectuer la mesure de la phase comme présenté précédemment, nous allons utiliser un démodulateur I/Q fourni par Analog Device sous l'appellation AD8302. Ce composant ne nécessite pas d'être piloté par notre contrôleur, mais pour des raisons détaillées au paragraphe 3.2.4.3, nous allons utiliser un atténuateur afin d'adapter la puissance des signaux RF. Ce dernier est fourni par le fabricant Hittite sous le nom HMC470LP3. Ce composant nécessite l'utilisation de cinq bits numériques pour une atténuation de 0 à 31 dB par pas de 1 dB. Cependant, nous nous limiterons à quatre bits pour des raisons explicitées au paragraphe 3.2.4.3. Les informations de phase et d'amplitude sont fournies sous la forme de signaux analogiques. Il est donc nécessaire d'utiliser des convertisseurs analogiques-numériques – CAN pour Convertisseur Analogique Numérique – afin de convertir des signaux analogiques en valeurs numériques qui seront traitées par notre contrôleur. En résumé, pour la mesure des grandeurs physiques à l'aide d'un capteur, nous avons besoin de deux CANs et de quatre bits numériques. Étant donné que nous interrogeons deux capteurs, nous de-

vons doubler les outils nécessaires, donc, nous avons besoin de quatre CANs et de huit ports numériques.

3.2.2.2 Notre choix

Sur la base de ces éléments, nous pouvons choisir le contrôleur qui nous permettra, d'une part, de piloter l'ensemble des composants et d'effectuer les mesures nécessaires à notre application, et d'autre part, de conférer suffisamment de ressource pour permettre des traitements simples et adapter notre stratégie de mesure. En effet, pour un développement ultérieur, il est préférable d'utiliser un microcontrôleur qui nous permette d'évoluer sans changer de support de développement, pour éviter de changer d'outil de compilation et ainsi garder la même base pour le programme du contrôleur dont les fonctionnalités seront améliorées tout au long de l'évolution du système. Nous utilisons un microcontrôleur fabriqué par Analog Device sous l'appellation ADuC7026. Ce composant est fondé sur une architecture RISC –Reduced Instruction Set Computing– avec des registres de 32 bits, dont la programmation et l'utilisation sont maîtrisées au sein de l'équipe. Ce microcontrôleur est cadencé à 41,78 MHz, ce qui nous donne la vitesse de calcul nécessaire pour effectuer les différentes fonctions désirées, telles que la recherche automatique de la fréquence de travail pour un capteur à ondes élastiques de surface. Nous disposons de 12 CANs, qui, combinés à la vitesse de calcul, nous permettent d'effectuer un balayage en fréquence (fig. 3.2) de 2048 points en quelques secondes. Ceci nous permet d'effectuer une caractérisation électrique rapide du dispositif que l'on va utiliser, d'une part pour valider le fonctionnement du capteur et par ailleurs de déterminer le point de fonctionnement. Nous n'utilisons pas tous ces convertisseurs ainsi que les quarante broches d'entrées/sorties dans notre configuration actuelle. Cela nous permet d'envisager l'ajout de composants, tels que détecteur de phase et contrôleur automatique de gain, ce qui nous permettra d'améliorer les caractéristiques opératoires de notre électronique tout en gardant la même architecture décrite dans la section 3.2.1.

Nous avons donc la possibilité de piloter tous les périphériques nécessaires avec la configuration de base de notre système de mesure. Nous pouvons également envisager sereinement la suite du développement qui consiste à améliorer les caractéristiques opératoires de l'électronique. Ces améliorations sont présentées dans la partie 3.3.

3.2.3 Source de fréquence

Dans notre système de mesure, la source de fréquence est essentielle puisqu'elle permet d'exciter les composants à ondes élastiques pour effectuer la mesure de la

grandeur physique qui nous intéresse. Dans cette partie, nous décrivons la mise en œuvre de la génération des signaux RF ainsi qu’une brève étude de la stabilité en fréquence.

3.2.3.1 Génération des signaux RF

Nous décrivons ici la mise en œuvre du DDS AD9954. Nous présentons les commandes numériques qui permettent de faire le lien entre le contrôleur et ce composant, puis la mise en forme de ses signaux de sortie. Avant cela, concentrons nous sur son principe de fonctionnement.

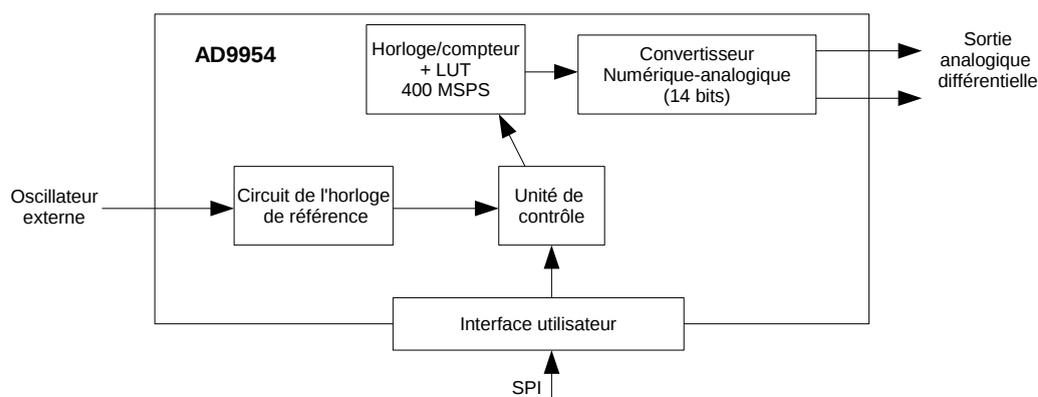


FIGURE 3.3 – Principe de base du synthétiseur de fréquence AD9954.

Comme illustré en figure 3.3, ce composant est cadencé par un oscillateur externe dont la fréquence peut être multipliée via une PLL –Phase-Locked Loop– qui se situe dans le bloc du circuit de l’horloge interne. Une unité de contrôle permet de faire le lien avec l’utilisateur et le cœur du composant. Elle permet, entre autres choses, de programmer différentes fonctions telles qu’une rampe de fréquence ou encore du codage numérique du signal de sortie. Le synthétiseur engendre une fonction sinusoïdale à la fréquence imposée par l’unité de contrôle pour piloter le convertisseur numérique analogique – CNA – et ainsi délivrer le signal analogique monochromatique. Le but n’étant que d’introduire le fonctionnement du synthétiseur de fréquence, nous n’entrerons pas dans les détails de toutes les fonctions disponibles de ce composant. Nous nous limiterons à décrire la façon dont nous nous en servons.

La première étape est de cadencer l’AD9954 afin d’obtenir un signal d’horloge interne à la fréquence de 400 MHz. Pour cela nous utilisons un oscillateur à quartz à 20 MHz et nous programmons la PLL interne, via le bus SPI, afin de multiplier la fréquence de cet oscillateur par 20. De ce fait, nous obtenons bien la fréquence maximale de l’horloge interne du DDS.

Comme nous l'avons déjà décrit, nous effectuons un balayage en fréquence pour diverses raisons. Deux méthodes bien distinctes peuvent être mises en œuvre à cette fin :

- utilisation de la fonction « Rampe » du DDS,
- programmer les unes après les autres les différentes fréquences.

La première possibilité nécessite la programmation des fréquences de début et de fin ainsi que le pas de fréquence de la rampe. De ce fait, seul le synthétiseur est sollicité pour la génération du signal RF, le microcontrôleur ne fait alors que convertir les données issues du démodulateur I/Q. Cependant, cette approche n'a pas été retenue pour la raison suivante : nous ne pouvons pas savoir quelle fréquence est émise au moment de la mesure de phase et d'amplitude via le démodulateur I/Q. Cette approche est donc incompatible avec une méthode de détection synchrone.

Nous avons donc choisi de programmer le synthétiseur pour chaque pas de fréquence nécessaire au balayage en fréquence quelque soit le mode opératoire du système. Pour cela, nous devons programmer à chaque fois le synthétiseur via le bus SPI. Cette approche a priori pénalisante en terme de bande passante est viable pratiquement grâce à la rapidité de communication permise par le bus SPI. En effet, nous utilisons une fréquence d'horloge de 3 MHz, qui nous permet de programmer une fréquence en moins de 500 μ s, durée négligeable par rapport au temps de communication de l'électronique qui envoie les données mesurées via le port série à 57600 baud, soit, pour chaque fréquence, une durée de transfert d'environ 10 ms. En conclusion, la méthode de programmation du synthétiseur ne limite pas notre cadence de mesure et par voie de conséquence la bande passante du système.

Nous venons de voir un bref aperçu de l'utilisation de ce composant. Il est tout de même judicieux de s'attarder également sur sa sortie analogique, notre but étant de générer et d'utiliser le signal RF engendré. Comme nous l'avons précédemment expliqué, le synthétiseur de fréquence est composé d'un CNA piloté par le microcontrôleur du composant. Ce convertisseur génère un courant différentiel sur deux sorties analogiques, à la fréquence désirée, référencé au potentiel d'alimentation de la partie analogique du synthétiseur. Cela signifie que nous devons adapter les signaux de sortie afin qu'ils soient exploitables par l'électronique. Nous utilisons un transformateur RF pour transformer le courant différentiel en un potentiel radiofréquence référencé à la masse du système de mesure. Ceci a son importance pour plusieurs raisons :

- le démodulateur I/Q que nous utilisons exploite des signaux RF référencés à sa propre masse, identique à celle du système de mesure,
- l'accroissement de la fiabilité de mesure (la masse étant plus facile à maintenir

- à un potentiel fixe),
- comme nous le verrons dans la suite, la nécessité de filtrer le signal RF en utilisant un filtre analogique passe-bas du troisième ordre (pour éliminer différentes fréquences (indésirables), engendrées par la synthétiseur, que l'on remarque sur les spectres en figure 3.4).

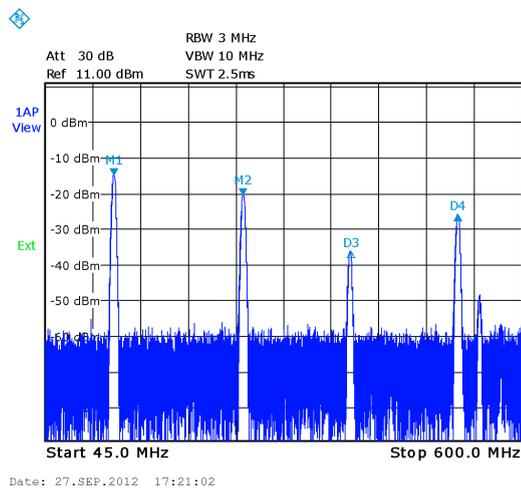
3.2.3.2 Limitations de la source

Partant de la description de l'utilisation du synthétiseur de fréquence, nous allons nous intéresser aux caractéristiques opératoires de ce composant. Nous nous attarderons dans un premier temps sur le signal de sortie du transformateur que nous assimilerons à la sortie du synthétiseur de fréquence (seul signal facilement mesurable au plus près du composant). Nous constatons la nécessité de filtrer ce signal pour garantir la pureté spectrale du signal, avant de l'utiliser pour interroger des dispositifs à ondes élastiques. Le deuxième point abordé ici est la stabilité de la fréquence émise. Notre méthode se fondant sur la mesure de la phase d'un dispositif à fréquence fixe, la stabilité de cette fréquence conditionne directement la stabilité de la mesure de phase. Le bruit de phase du signal RF sera également abordé et se révélera comme étant le facteur le plus limitant de notre source.

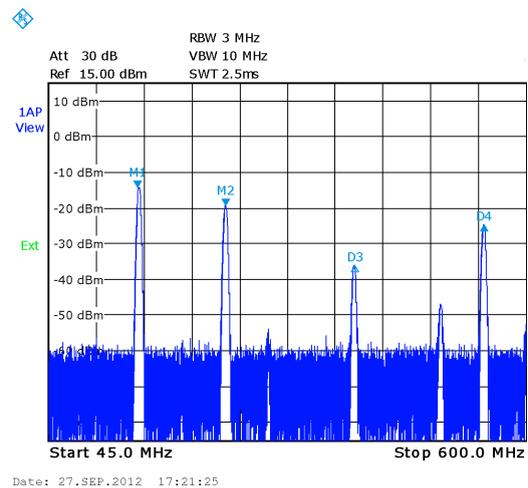
Nécessité du filtrage

Comme évoqué rapidement ci-dessus, nous devons filtrer le signal RF issu du synthétiseur de fréquence afin de n'émettre que la fréquence souhaitée. En effet, lorsque nous analysons le spectre du signal en sortie du transformateur (Fig. 3.4), nous remarquons la présence de plusieurs fréquences émises au voisinage de la fréquence d'horloge du DDS. Celles-ci sont directement liées au mode de fonctionnement du composant. L'une de ces fréquences correspond à la fréquence d'horloge du composant à 400 MHz, représentée par le marqueur D3 sur la figure 3.4. Il n'est donc pas étonnant de voir la contribution de ce signal dans le spectre du signal émis.

Sur le spectre de la figure 3.4, nous avons deux contributions supplémentaires, à des fréquences dont la valeur correspond à la fréquence d'horloge soustraite de la fréquence émise (marqueur M2) et la fréquence d'horloge additionnée de la fréquence émise (marqueur D4). Ces deux contributions peuvent s'expliquer par le fonctionnement du synthétiseur. Nous avons un mélange [98] entre la fréquence de cadencement du DDS et la fréquence du signal de sortie. Le signal de sortie est échantillonné à 400 MHz ce qui nous donne les deux pics (marqueurs M2 et D4). Intrinsèquement à l'utilisation d'un DDS, il est nécessaire de filtrer le signal afin d'éliminer les fréquences parasites que nous obtenons sur le signal de sortie.

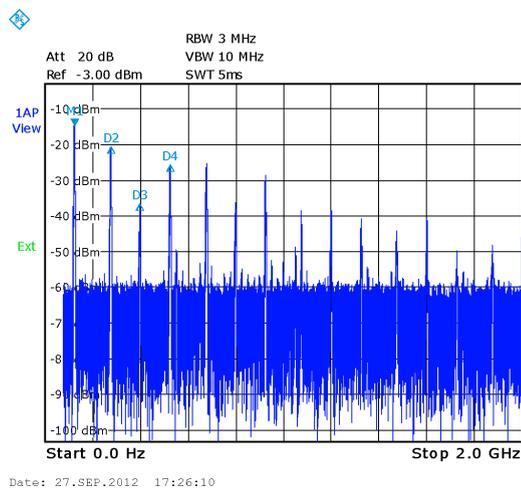


(a)

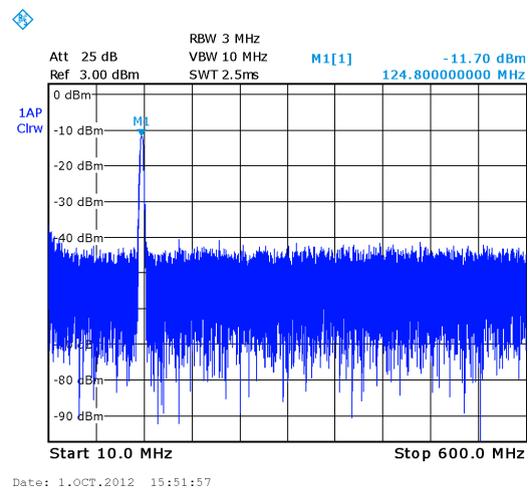


(b)

FIGURE 3.4 – Spectre du signal d'émission générée par le synthétiseur de fréquence en sortie du transformateur RF. Deux fréquences programmées sont représentées, 125 MHz (a) et 150 MHz (b), représentées par le marqueur M1. Le marqueur M2 correspond à la fréquence de cadencement de 400 MHz (D3) moins la fréquence émise dont les valeurs sont 275 MHz (a) et 250 MHz (b). Le marqueur D4 correspond à la fréquence de cadencement additionnée de la fréquence émise, 525 MHz (a) et 550 MHz (b).



(a)



(b)

FIGURE 3.5 – Spectre du signal RF issu du synthétiseur de fréquence, de 0 à 2 GHz (a) et de 10 à 600 MHz après filtrage passe-bas du troisième ordre (b). La fréquence programmée est de 125 MHz pour les deux figures.

Le spectre large bande du signal RF issu du synthétiseur de fréquence de la figure 3.5 nous montre la quantité de contributions au-delà de la fréquence programmée.

Nous pouvons aisément comprendre la nécessité de filtrer le signal RF afin d'obtenir un signal pur (monochromatique) à la fréquence programmée. Nous obtenons l'effet recherché (Fig. 3.5) grâce à un filtre analogique passe-bas du troisième ordre dont la fréquence de coupure est fixée à 160 MHz. Il est à noter que la bande passante

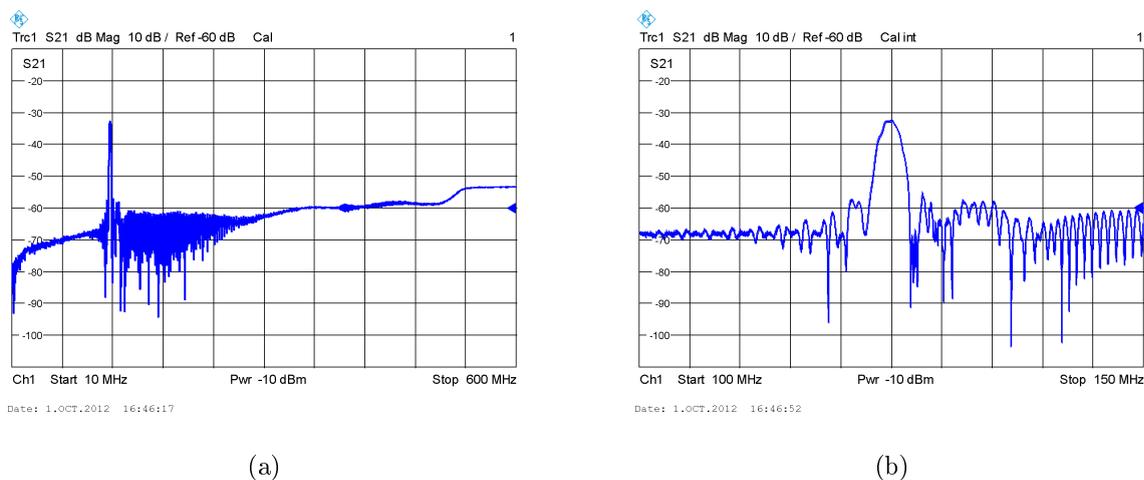


FIGURE 3.6 – Paramètre S_{21} en transmission d'une ligne à retard à base d'ondes élastiques de surface fonctionnant aux alentours de 125 MHz. (a) spectre large bande de 10 à 600 MHz et (b) zoom sur la bande opératoire de 100 à 150 MHz.

des capteurs SAW que nous utilisons, dont la forme spectrale du paramètre S_{21} (en transmission) est reporté en figure 3.6, filtre automatiquement les fréquences indésirables. En effet, la conception d'un tel dispositif est réalisée afin d'obtenir une bande passante au voisinage de 125 MHz. Nous avons cependant choisi de filtrer la source de fréquence pour une raison essentielle : si nous voulons obtenir un système de mesure polyvalent nous devons impérativement avoir une source de fréquence propre (monochromatique). En effet, pour l'interrogation de dispositifs à base de résonateur HBARs, multimodaux par nature, nous devons être sûrs de n'exciter que le mode choisi (utile). De ce fait, une source de fréquence filtrée est obligatoire.

Stabilité en fréquence

Nous nous fixons comme stratégie de mesure une interrogation en boucle ouverte des capteurs. Ceci implique de travailler à fréquence fixe comme expliqué en section 3.2.1. Il est donc nécessaire de qualifier la stabilité en fréquence de notre système de mesure. Pour cela, nous utilisons un compteur de fréquence afin d'enregistrer la fréquence du signal RF fourni par notre électronique. Nous choisissons d'effectuer cette mesure en émettant un signal à une fréquence de 125 MHz, fréquence à laquelle fonctionne la majorité de nos capteurs à base d'ondes élastiques de surface. Cette mesure est effectuée dans un environnement soumis à des variations de température

de l'ordre de 5 degrés pendant l'expérience. La figure 3.7 représente les fluctuations de la fréquence du signal pendant une longue période (environ 60 heures). Nous obtenons un écart-type de la mesure de 1,9 Hz. De cette mesure nous calculons la variance d'Allan [99, 100](figure 3.8), pour laquelle nous obtenons une dérive relative à 1 s de 5×10^{-10} correspondant à 62,5 mHz. Nous obtenons aux alentours de quatre heures le maximum de dérive relative d'une valeur de 9×10^{-10} correspondant à une dérive de 1,12 Hz. Cadencé par un oscillateur local, les variations de fréquence sont essentiellement dues au défaut de stabilité de l'horloge de cadencement du composant.

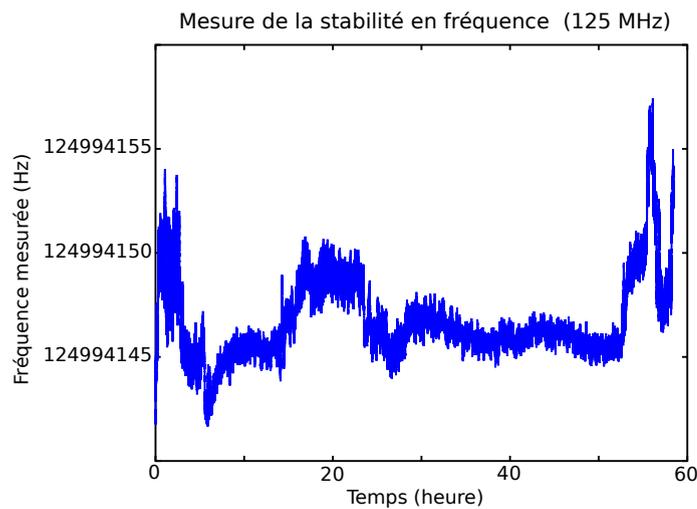


FIGURE 3.7 – Mesure de la fréquence du signal fourni par le synthétiseur de fréquence en sortie du filtre du troisième ordre. La fréquence est programmée au voisinage de 125 MHz.

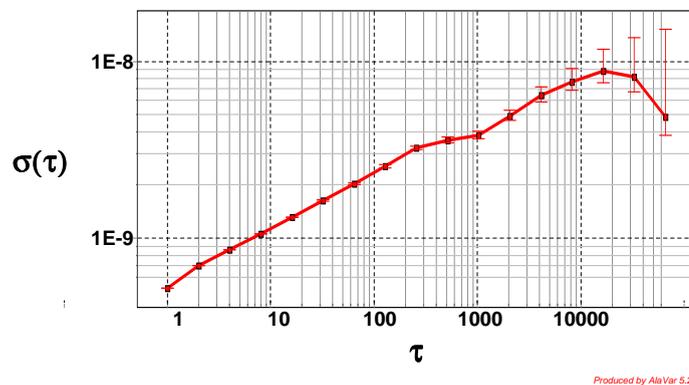


FIGURE 3.8 – Variance d'Allan effectuée sur la mesure de fréquence émise par notre source de fréquence programmée à 125 MHz.

L'électronique a pour fonction de mesurer une variation de phase à fréquence fixe.

Il est donc judicieux d'étudier la variation de phase qu'implique une telle variation de fréquence. Prenons exemple sur les figures 3.9 (a et b) sur lesquelles sont représentées l'amplitude (a) d'une ligne à retard à base d'ondes élastiques de surface et un zoom sur la phase (b) de ce dispositif. Cette information de phase a été sélectionnée proche du maximum d'amplitude pour respecter le protocole de mesure effectué par notre électronique embarquée conformément au protocole présenté en paragraphe 3.2.1.2. Nous constatons une variation de phase de 360° pour une variation de fréquence de 946 kHz, ce qui nous donne un rapport de $6,64 \times 10^{-6}$ rad/Hz. Cette valeur est conforme à celle obtenue lorsque l'on prend en considération les dimensions de notre capteur. Pour une distance de 6 mm entre les transducteurs et considérant une vitesse de l'onde élastique de 5000 m/s, nous obtenons $7,54 \times 10^{-6}$ rad/Hz, du même ordre de grandeur que le rapport calculé expérimentalement. En se fondant sur cette relation et en considérant que la variation de fréquence de notre signal implique un écart-type de 2 Hz, nous obtenons une variation de phase dont l'écart-type est de $740 \mu^\circ$. Cette valeur devra être prise en compte afin de déterminer la source de bruit principale affectant notre mesure de phase.

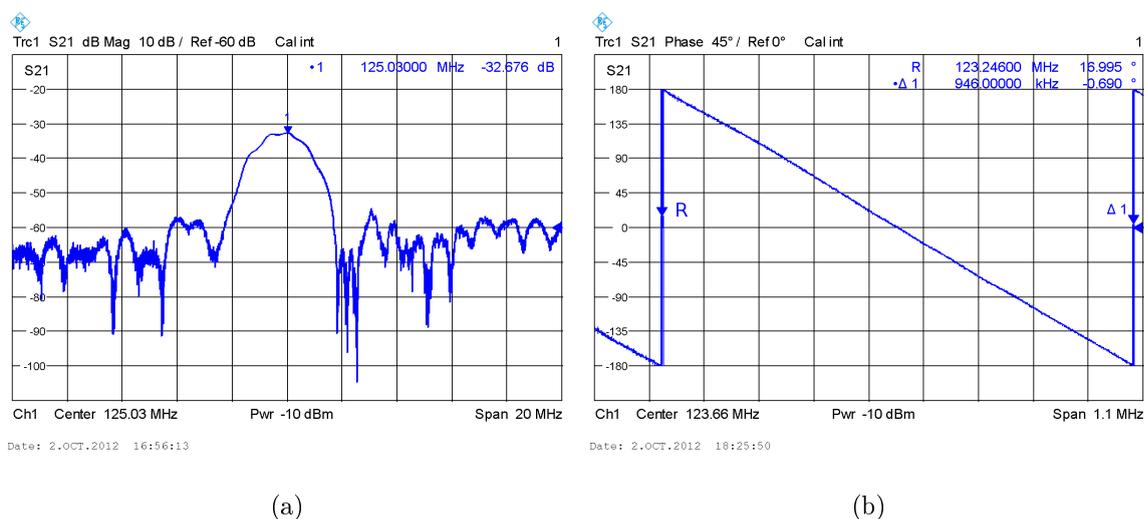


FIGURE 3.9 – Fonction de transfert d'une ligne à retard à base d'ondes élastiques de surface fonctionnant au voisinage de 125 MHz. Amplitude (a) et zoom sur la phase (b) au voisinage de l'amplitude maximale de S_{21} .

Bruit de phase

Le bruit de phase permet de caractériser dans le domaine fréquentiel la stabilité de notre source RF que nous utilisons pour la mesure de phase de notre capteur. Nous avons réalisé la mesure du bruit de phase de notre source à une fréquence de 125 MHz dont la représentation se trouve en figure 3.10. Nous identifions trois

plages de fréquence pour lesquelles nous identifions la source du bruit de phase. De 1 Hz à 1 kHz, nous considérons ici que nous avons essentiellement la contribution de l'oscillateur interne au DDS. Nous obtenons une courbe décroissante donnant un décalage en phase de -30 dBc/Hz à 1 Hz et -110 dBc/Hz à 1 kHz de la porteuse. Au-delà de 1 kHz, nous observons une remontée due la dérive en fréquence provenant de la multiplication de la fréquence de l'oscillateur interne par une PLL. Soulignons également l'apparition de pics dans la figure 3.10 une plage de fréquence allant de 400 kHz à 1 MHz. Cette perturbation de la dérive en fréquence provient d'un convertisseur DC-DC utilisé pour notre électronique.

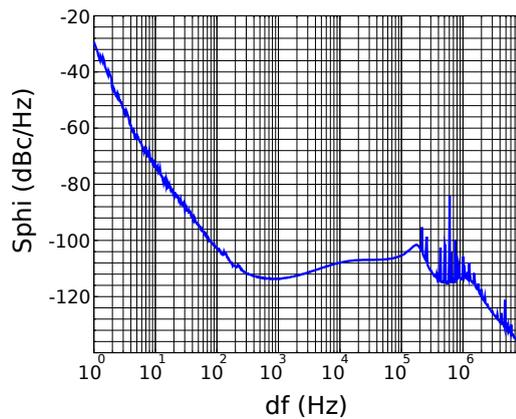


FIGURE 3.10 – Bruit de phase de la source d'excitation des capteurs pour une fréquence d'émission de 125 MHz.

Nous prêtons une attention particulière à la dernière plage que nous avons déterminé. La raison à cela est directement liée à notre capteur et au principe de la mesure. En effet, nous comparons deux signaux RF, le signal RF servant à l'excitation du capteur et le signal RF issu de ce dernier. Prenons en considération un capteur que nous réalisons au sein de notre équipe et qui est fondé sur les ondes élastiques de surface de type ondes de Love. Ce capteur a des dimensions telles que la distance entre les transducteurs sont de 6 mm. Cette distance associée à une vitesse de propagation de l'onde élastique de 5000 m/s, nous donne un temps de vol de $1,2 \mu\text{s}$. Nous avons donc un décalage temporel entre les deux signaux que nous comparons de $1,2 \mu\text{s}$ ce qui a pour conséquence, pour le bruit de phase, de nous décaler de 800 kHz de la porteuse. À cette fréquence, nous avons un bruit de phase de -100 dBc/Hz, ce qui, une fois converti d'après la littérature [101], nous obtenons une variation de phase de 8 m° pour une bande passante de 100 Hz, correspondant au taux de rafraîchissement de la mesure de la phase par notre système embarqué.

Le bruit de phase que nous calculons ici (8 m°) est supérieur à celui obtenu lors

de l'étude de la variance d'Allan ($740 \mu^\circ$). Nous prenons alors un bruit de phase de 8 m° comme étant la limite que nous pouvons atteindre avec notre électronique.

3.2.4 Démodulateur IQ

Le démodulateur I/Q est un composant mesurant la différence d'amplitude entre deux signaux RF ainsi que le décalage en phase de ces signaux, donnant ainsi accès aux parties réelle et imaginaire du signal détecté. Nous allons décrire brièvement le fonctionnement du démodulateur I/Q fabriqué par Analog Device sous l'appellation AD8302. Nous allons également décrire ces caractéristiques opératoires ainsi que les limitations des mesures associées.

3.2.4.1 principe de fonctionnement – les bases

Le principe de fonctionnement d'un démodulateur I/Q est représenté via le diagramme en figure 3.11. Un démodulateur I/Q est composé d'un déphaseur à 90° ce qui permet d'obtenir deux signaux en quadrature de phase. Cela a pour effet d'obtenir en sortie du démodulateur I/Q deux signaux régis par ces deux formules :

$$IF = P_{RF} \times P_{LO} \times \cos(\varphi) \quad (3.1)$$

$$QF = P_{RF} \times P_{LO} \times \sin(\varphi) \quad (3.2)$$

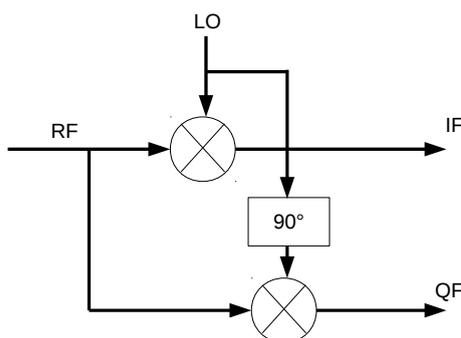


FIGURE 3.11 – Schéma de principe du démodulateur I/Q.

Les signaux IF et QF sont issus de la multiplication de deux signaux, l'un étant nommé RF, signal Radio-Fréquence dont on veut mesurer la phase. Le second signal utilisé (LO) est issu d'un oscillateur local permettant de fournir une source, une référence à laquelle nous allons multiplier le signal à étudier. Comme le montre les équations (3.1) et (3.2), les deux sorties IF et QF varient en fonction de la phase φ mais également en fonction des puissances des signaux RF et LO. Afin que les

signaux de sortie du démodulateur I/Q ne soient fonction que de la phase φ , il est nécessaire d'avoir la puissance de chaque signal (RF et LO) constante pendant la mesure.

3.2.4.2 principe de fonctionnement – AD8302

Le démodulateur I/Q, fourni par Analog Devices, dispose de deux entrées pour les deux signaux RF à comparer comme nous pouvons le remarquer en figure 3.12. Pour la mesure de l'amplitude, ce démodulateur utilise des amplificateurs logarithmiques ainsi que des détecteurs de puissance. Pour chacun des deux signaux d'entrée, le démodulateur amplifie les signaux jusqu'à atteindre une consigne. Les détecteurs de puissance sont utilisés afin de vérifier que la consigne RF est atteinte. Le démodulateur compare ensuite les gains utilisés pour chaque signal afin de déterminer la différence de puissance RF correspondante. Cette soustraction est convertie en un signal analogique compris entre 30 mV et 1,8 V par l'intermédiaire d'un amplificateur qui fixe la gamme en tension de la sortie analogique.

Après obtention de deux signaux de même puissance, en accord avec ce que nous avons montré en section 3.2.4.1, le démodulateur utilise un détecteur de phase afin de déterminer la différence de phase entre les deux signaux. Les informations issues du détecteur sont également mises en forme par un amplificateur, ce qui permet d'obtenir un signal analogique compris entre 30 mV et 1,8 V.

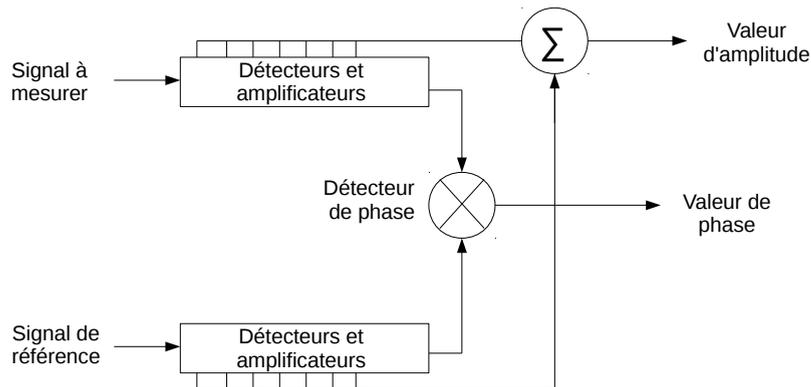


FIGURE 3.12 – Schéma de principe du démodulateur I/Q – AD8302.

L'une des difficultés de la mesure en boucle ouverte est de fournir le signal de référence. Ce dernier doit être identique à celui utilisé pour l'excitation du capteur. Pour cela, nous utilisons un splitter fabriqué par Minicircuits sous l'appellation JS4PS-1W qui permet de séparer un signal RF d'entrée en quatre signaux de sortie. Deux de ces signaux sont utilisés dans la configuration présentée ici avec l'utilisation du démodulateur I/Q. Un troisième est utilisé pour une méthode permettant d'améliorer

rer les caractéristiques opératoires de notre système, présentée dans la partie 3.3. La dernière voie n'est utilisée que lors de la fabrication de notre système pour en vérifier le bon fonctionnement.

La séparation des signaux implique une atténuation des niveaux RF de l'ordre de 7 dB entre le signal d'entrée et les signaux de sortie. Cette atténuation impose l'utilisation d'un étage d'amplification pour obtenir un niveau RF de l'ordre de 6 dBm afin d'interroger des capteurs à ondes élastiques. Les signaux de sortie ne sont en théorie pas déphasés. Il existe cependant une incertitude sur ce déphasage d'environ $0,5^\circ$ intrinsèque au splitter pour une fréquence de signal d'entrée de 100 MHz. Cette incertitude varie de $0,5^\circ$ pour une variation de fréquence allant de 10 à 200 MHz. Mais étant donné que nous travaillons à fréquence fixe, ce déphasage n'altérera pas la qualité de notre mesure s'il est constant dans le temps.

3.2.4.3 Limitations de la mesure

Concernant les caractéristiques opératoires et les mesures réalisées par le démodulateur I/Q présenté ici, nous pouvons dans un premier temps conclure qu'étant un composant large bande, de DC à 2,7 GHz, toute perturbation dans la bande de fréquence de fonctionnement a une conséquence non négligeable sur la mesure de phase et d'amplitude.

Mesure d'amplitude

Le démodulateur I/Q est prévu pour fonctionner avec une différence de niveau RF entre les deux signaux d'entrée allant de -30 à +30 dB, correspondant à une dynamique de 60 dB. Nous voulons effectuer des mesures sur des lignes à retard à base d'ondes élastiques de surface présentant généralement des pertes d'insertion de l'ordre de 20 à 40 dB. Nous sommes proches, voire au-delà de la limite de fonctionnement du composant. Nous amplifions donc le signal d'excitation du dispositif à mesurer de 20 dB pour limiter ces pertes et ainsi se situer dans la gamme de mesure du composant, puisque nous obtenons de ce fait une amplitude de fonction de transfert entre 0 et 20 dB.

Afin de caractériser le rapport entre la tension de sortie et la valeur de l'atténuation, nous effectuons la comparaison de deux mesures. L'une étant effectuée entre deux signaux RF d'une différence d'atténuation de 27 dB et la seconde effectuée pour une différence d'atténuation de 33 dB. Ces atténuations ont été caractérisées par analyseur de réseau afin de certifier la mesure qui s'effectue à fréquence fixe d'une valeur de 125 MHz.

Nous obtenons une différence de tension de sortie de 172,7 mV pour un écart

d'atténuation de 6 dB à une fréquence 125 MHz. Cela nous donne un rapport de 27,6 mV/dB. Nous sommes proche des valeurs annoncées par la documentation technique (29 mV/dB). Cependant, cette valeur évolue en fonction de la fréquence, comme nous pouvons le constater dans le tableau 3.1. Dans ce dernier sont répertoriées trois mesures réalisées à trois fréquences différentes pendant environ deux minutes à atténuation constante, la première fois avec une atténuation de 33 dB et une seconde à 27 dB.

TABLE 3.1 – Tableau répertoriant la différence de signal de sortie du démodulateur I/Q pour une différence d'atténuation de 6 dB pour différentes fréquences.

Résultat de la mesure \ Fréquence (MHz)	100	125	150
Atténuation de 27 dB (mV)	681,67	688,76	708,46
Atténuation de 33 dB (mV)	507,97	522,77	532,89
Différence (mV)	173,7	172,7	175,6
rapport obtenu (mV/dB)	28,9	27,7	29,3

Le nombre de mesures réalisées n'est pas suffisant pour conclure sur la valeur réelle du rapport entre la tension de sortie du composant et la valeur réelle de l'atténuation. Cependant ces mesure ont le mérite de souligner une variation de ce rapport de l'ordre de 2,5 % pour une gamme de fréquence de 100 à 150 MHz. Afin de statuer sur la valeur à utiliser pour convertir les valeurs enregistrées par l'électronique en dB, nous réalisons un balayage en fréquence à atténuations fixes à la même valeur que précédemment (27 et 33 dB). Les résultats sont représentés en figure 3.13 et la différence des valeurs mesurées pour chacune des atténuations est représentée en figure 3.14. En nous fondant sur cette dernière, nous obtenons un taux de $28,9 \pm 1,2$ mV/dB. Nous sommes une nouvelle fois proche de la valeur donnée par la documentation technique et les différentes expériences nous permettent de conclure sur le rapport imposé par le composant pour la conversion de l'amplitude en dB à partir du signal analogique de sortie. Il est cependant nécessaire d'effectuer cette caractérisation pour chaque électronique mise en œuvre afin de palier les légères modifications impliquées par l'utilisation des composants discrets tels que des résistances et condensateurs dont les tolérances sur leurs valeurs nominales sont généralement de l'ordre de 5 %.

Nous venons de vérifier que la mesure d'une variation d'amplitude est correctement effectuée. Vérifions maintenant la valeur effective de l'atténuation en utilisant le rapport calculé précédemment. Pour cela, nous utilisons la valeur moyenne ob-

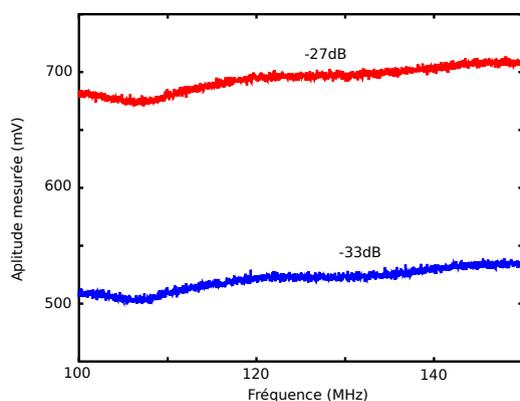


FIGURE 3.13 – Mesure de l’amplitude en utilisant le démodulateur I/Q lors d’un balayage en fréquence, pour des atténuations de 33 et 27dB.

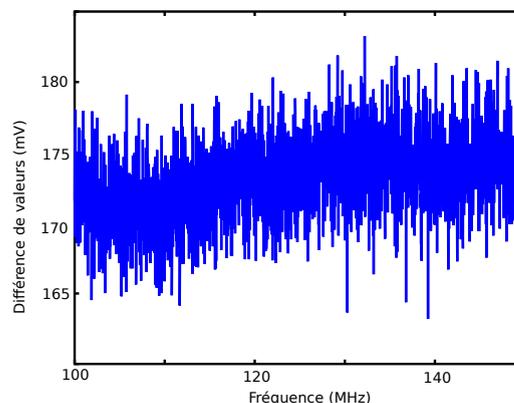


FIGURE 3.14 – Résultat de la différence des valeurs des amplitudes mesurées pour des atténuations de 33 et 27 dB.

tenue lors du balayage en fréquence pour les deux atténuations (27 et 33 dB). La conversion en dB nous donne 6 et 12 dB pour les atténuations de 27 et 33 dB respectivement. Nous constatons un écart de 21 dB, entre l’atténuation réelle mesurée et la valeur convertie. Cette différence s’explique par l’utilisation d’un amplificateur RF utilisé afin d’augmenter la puissance utilisé pour l’excitation du capteur mesuré. Cependant, l’amplification est de 20 dB, hors nous avons bien une différence de 21 dB.

Nous avons donc 1 dB de différence entre le bilan de liaison théorique et celui mesuré par l’intermédiaire de l’AD8302. Cette différence est acceptable. Cela ne change en rien la pertinence de la mesure de l’atténuation car nous avons simplement à prendre en compte cette différence dans le bilan de liaison lors de la conversion des données.

Notons également que nous utilisons un atténuateur variable, commandé numériquement et un commutateur RF. Ce dernier est utilisé pour relier le signal RF issu du capteur, soit vers l’entrée de référence du démodulateur I/Q, soit vers l’entrée d’un deuxième étage de mesure décrit en section 3.3, utilisée pour améliorer la mesure de phase. L’atténuateur numérique est utilisé pour adapter la puissance du signal de référence utilisé par le démodulateur I/Q afin de compenser les pertes des dispositifs fortement atténués (SAW). Cet atténuateur est également utilisé pour adapter le signal de référence pour utiliser le démodulateur I/Q dans une certaine gamme de fonctionnement comme décrit plus loin. Le commutateur RF induit 1 dB de pertes d’insertion sur la voie de mesure et 1 dB de pertes est ajouté par l’atténuateur sur la voie de référence. Ces deux valeurs, théoriques, de pertes d’insertion, se compensent

et n'entrent pas dans le calcul précédent du bilan de liaison. Sur la figure 3.15, nous avons résumé la distribution des pertes induites par le circuit.

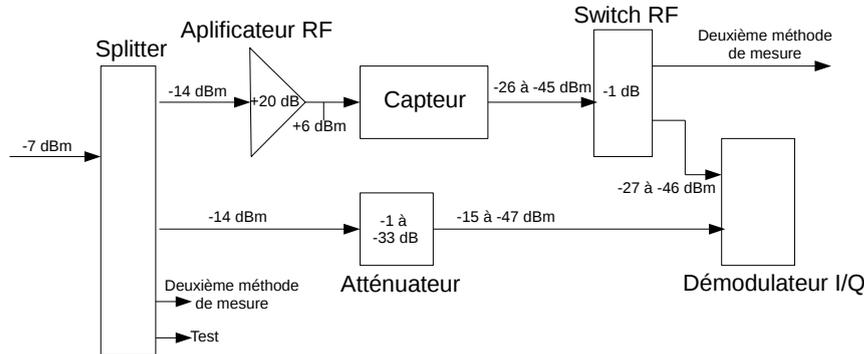


FIGURE 3.15 – Bilan de liaison de notre système pour l'utilisation du démodulateur I/Q.

Rappelons que le but principal de l'électronique est de fournir une mesure fiable de la phase d'un dispositif à ondes élastiques de surface ou de volume. Nous pouvons tout de même nous attarder sur la stabilité de la mesure de l'amplitude qui peut être utilisée pour certaines applications, comme la détection d'ADN [102]. À cette fin, nous réalisons une mesure de l'amplitude à phase fixe pour quatre fréquences différentes et une atténuation de 32 dB. Les résultats de cette expérience sont représentés dans le tableau 3.2. La durée approximative de l'expérience est de l'ordre de 100 minutes.

TABLE 3.2 – Tableau répertoriant la mesure de deux atténuations (27 et 33 dB) réalisée par notre électronique pour différentes fréquences.

Fréquence (MHz)	Fréquence (MHz)			
	100	110	125	150
Résultat de la mesure d'amplitude				
Atténuation de 32 dB (mV)	586,57	585,4	585,93	586,7
Valeur convertie (dB)	-9,67	-9,7	-9,7	-9,66
Écart-type (dB)	0,049	0,012	0,013	0,015
Atténuation de 26 dB (mV)	759	758	758	758
Valeur convertie (dB)	-3,7	-3,7	-3,7	-3,73
Écart-type (dB)	0,058	0,021	0,020	0,018

Nous obtenons un écart-type de la mesure d'amplitude allant de 0,02 dB avec notre électronique de mesure. En prenant pour exemple les résultats obtenus par Tsortos et Papadakis [102], une variation de 0,5 dB est observée sur la mesure d'amplitude du maximum de la fonction de transfert. La stabilité de la mesure est suffi-

sante pour ce type de détection.

Mesure de la phase

La mesure de la phase est réalisée par un mélangeur cadencé par un signal de référence synchrone en fréquence avec le signal à caractériser. De plus, les puissances RF des deux signaux doivent être proche l'une de l'autre afin de limiter les perturbations lors de la mesure de la phase, réalisée lors de la mesure de l'amplitude par les comparateurs et amplificateurs du circuit.

La gamme du signal analogique de sortie de la mesure de phase est conditionnée par le gain de l'amplificateur opérationnel interne au circuit. Le signal analogique de sortie est compris entre 0 et 1,8 V pour un taux de conversion de 10 mV/° à une fréquence de 100 MHz d'après la documentation technique. Comme nous l'avons vu dans le cas de l'amplitude, il est nécessaire de vérifier ce taux de conversion pour l'exploitation des mesures. Pour cela, nous utilisons les rotations de phase que génère une ligne à retard à base d'ondes élastiques de surface. En effet, la phase de la fonction de transfert (figure 3.16) d'un tel dispositif nous offre une variation d'environ 1000° pour une variation de fréquence de 4 MHz. Cette rotation de phase est liée à l'espacement entre les transducteurs d'entrée et de sortie, correspondant au temps de vol des ondes élastiques.

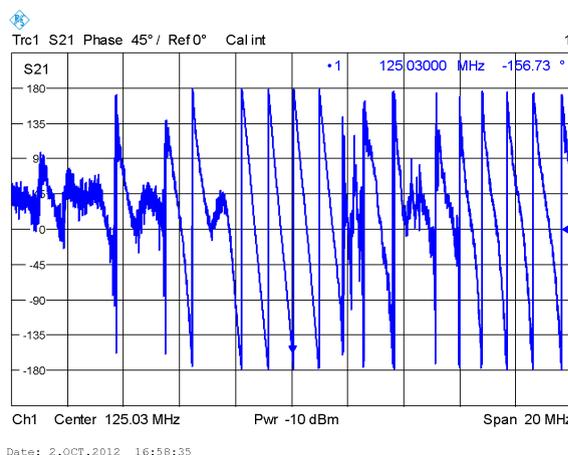


FIGURE 3.16 – Évolution de la phase de la fonction de transfert d'une ligne à retard à ondes élastiques de surface pour une fréquence allant de 115 à 135 MHz

Nous utilisons les rotations de phase, se situant à 0 et 180° pour notre électronique (habituellement -180 et 180° pour un analyseur de réseau). Sur la figure 3.17 (a), nous reportons les valeurs brutes de la phase et les valeurs converties de l'amplitude de la ligne à retard. En calculant le rapport entre les valeurs brutes au minimum

et au maximum de la phase et en les comparant à une excursion de 180° , nous obtenons un rapport de conversion de $9,95 \text{ mV}/^\circ$, proche de la valeur donnée dans la documentation ($10 \text{ mV}/^\circ$). Sur la figure (b) nous retrouvons ces mêmes informations, toutes deux converties. Nous avons donc établi la relation entre les valeurs mesurées par notre électronique et les grandeurs physique qu'elle représentent.

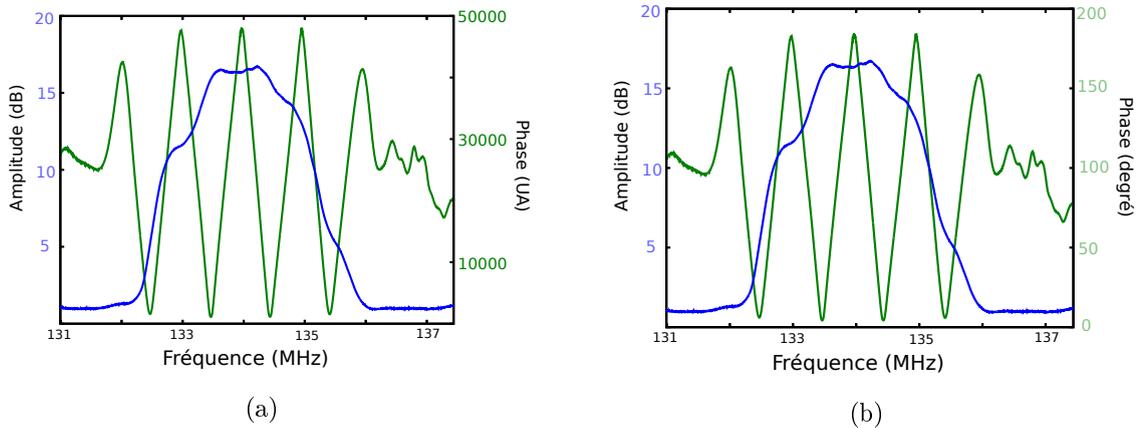


FIGURE 3.17 – Fonction de transfert d’une ligne à retard à base d’ondes élastiques de surface réalisée avec notre électronique pour définir le rapport de conversion de la mesure de phase. (a) avant conversion et (b) avec valeur de phase convertie.

Maintenant que nous pouvons relier les valeurs acquises par notre électronique à une valeur de phase, intéressons nous à la stabilité de la mesure de phase. Pour cela, nous mesurons une phase à fréquence fixe d’un câble RF avec une atténuation en ligne de 32 dB, afin de diminuer les effets de l’environnement, tels que la température, sur la mesure de la phase. En effet, les câbles RF présentent une faible dérive thermique de leur phase, de l’ordre de quelques ppm/K, ce qui nous permet de maintenir une phase fixe tout au long de la mesure. Nous résumons les valeurs d’écart-type obtenues sur la mesure de phase dans le tableau 3.3.

Nous obtenons un écart-type sur la mesure de la phase de $0,2^\circ$ pour différentes fréquences et deux amplitudes différentes. En se référant à la rotation de phase d’une ligne à retard à ondes élastiques de surface, nous obtenons un écart-type sur la fréquence de 500 Hz. En considérant un capteur SAW à ondes de Love fonctionnant à 125 MHz dont la sensibilité gravimétrique est de $180 \text{ cm}^2/\text{g}$, cet écart-type nous donne une limite de détection de $22 \text{ ng}/\text{cm}^2$. Nous trouvons dans la littérature, pour des applications de détection de composé chimique [103, 104], l’utilisation de microbalance à quartz et le système de mesure commercialisé par Q-Sense, dont la limite de détection annoncée est de $2 \text{ ng}/\text{cm}^2$. Il y a donc un facteur 10 entre notre limite de détection et celle que nous trouvons dans le commerce. Nous mettons un place une méthode pour améliorer cette limite, présentée en section 3.3.

TABLE 3.3 – Tableau répertoriant la stabilité de la mesure de phase à deux amplitudes différentes (26 et 32 dB) à fréquences fixes (100, 110, 125 et 150 MHz).

Fréquence (MHz)	100	110	125	150
Résultat de la mesure de phase				
Phase moyenne mesurée (32 dB) (mV)	573,40	639	809	1037
Valeur convertie (degré)	57,6	64,2	81,3	104,2
Écart-type (degré)	0,16	0,3	0,32	0,16
Phase moyenne mesurée (26 dB) (mV)	537,6	637	767	984,3
Valeur convertie (degré)	54	64	77,1	98,9
Écart-type (degré)	0,16	0,5	0,15	0,17

Nous voulons également vérifier, de façon plus précise, l'influence de l'amplitude des signaux sur la mesure de la phase et inversement. Pour cela, nous utilisons un déphaseur commandé en tension, qui nous permet de faire varier la phase tout en la mesurant, en pilotant le déphaseur avec un convertisseur numérique analogique de notre microcontrôleur. Pour chaque variation de phase, nous allons augmenter et diminuer l'amplitude du signal par pas de 2 dB en utilisant un atténuateur variable également piloté par l'électronique de mesure. Cet atténuateur fait varier l'amplitude de la voie RF de référence du démodulateur I/Q. En figure 3.18 (a), nous retrouvons les résultats de cette expérience et plus précisément en (b) pour laquelle nous avons sélectionné une variation de phase pour une atténuation fixée à environ 0,5 dB. Comme nous pouvons le remarquer, la mesure de l'amplitude est perturbée par la variation de phase. L'écart-type sur la mesure de l'amplitude atteint 0,8 dB, quatre fois plus élevé que l'écart-type obtenu à phase fixe.

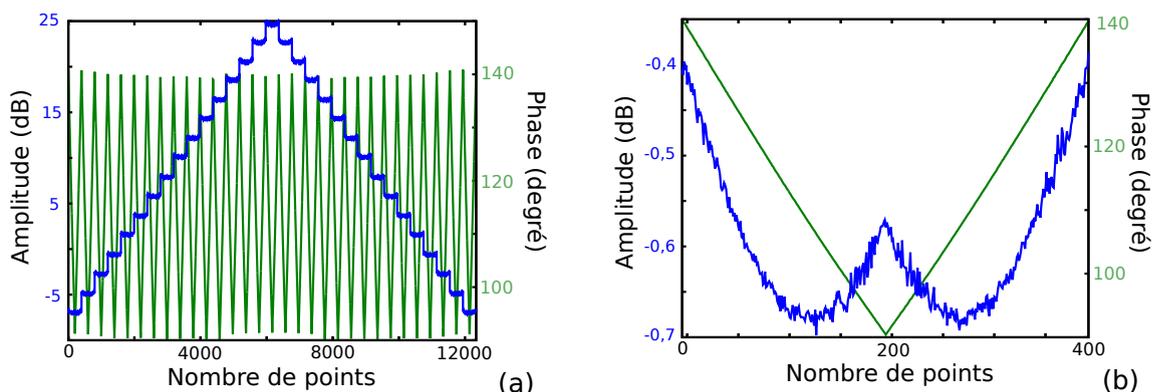


FIGURE 3.18 – Illustration de la mesure d'une variation de phase pour différentes amplitudes (a) et zoom sur une seule amplitude (b).

La mesure de l'amplitude étant affectée par la variation de la phase, il semble logique que la réciproque soit vraie. Pour en être sûrs, nous comparons la phase mesurée pour une variation de consigne identique à différents niveaux d'amplitude. La différence de niveau RF varie de -6 à 25 dB pour revenir à -6 dB.

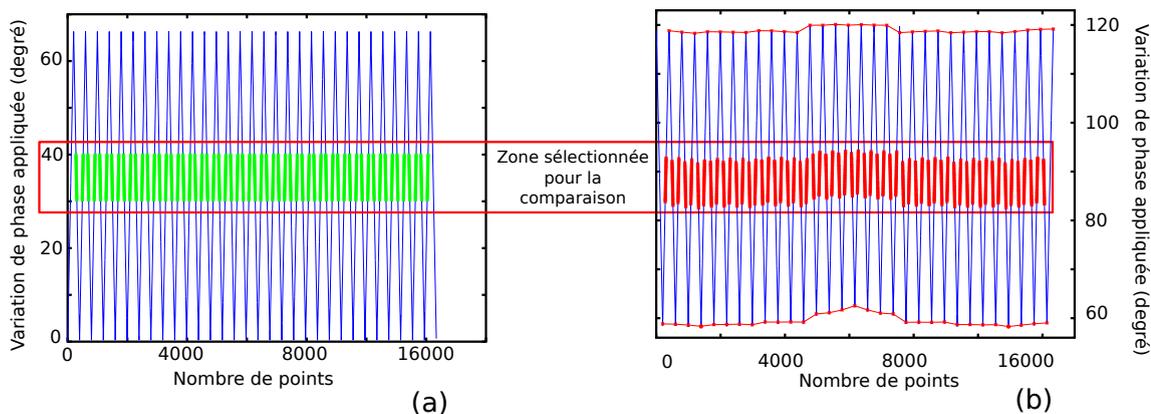


FIGURE 3.19 – Comparaison entre la consigne en phase (a) et la phase mesurée (b).

En figure 3.19 (a) est représentée la consigne de la variation de phase appliquée au déphaseur pour la mesure et en (b), la mesure réalisée. Nous constatons une différence entre la consigne et la phase mesurée due au changement de niveau RF de la voie de référence du démodulateur I/Q. Notons également que la phase ne semble pas affectée par le changement d'atténuation entre -5 et 15 dB. Pour une amplitude mesurée entre 15 et 25 dB nous obtenons une différence de variation de phase allant jusqu'à 20%.

Cette différence de variation peut s'expliquer par une puissance RF du signal de référence trop faible dû à l'atténuation que nous réalisons pour effectuer la mesure. Notre signal de référence à une puissance RF minimum de -40 dBm supérieure à la puissance minimale nécessaire au bon fonctionnement du composant qui est de -60 dBm. Nous avons donc une puissance RF suffisante. Nous attribuons, cette différence de variation de phase, au fait que nous nous approchons de la valeur limite d'atténuation mesurable par l'AD8302, qui se situe à 30 dB.

Nous allons donc utiliser l'atténuateur variable numérique afin d'adapter le niveau de la puissance RF de la voie de référence. Ainsi nous pouvons rester dans la gamme de mesure que nous définissons pour une différence d'amplitude comprise entre -15 et 15 dB. Ainsi nous limitons les perturbations dues changement d'amplitude sur la mesure de la phase.

3.2.5 Conclusion

Nous venons de décrire ici une première version de l'électronique de mesure utilisant un démodulateur I/Q. Nous avons étudié les limites des caractéristiques opératoires de ce composant. Nous avons également mis en place une méthode pour limiter la perturbation de la mesure de phase par le changement d'amplitude en utilisant un atténuateur variable numérique. Cette version de notre électronique de mesure nous permet d'obtenir une stabilité sur la mesure de phase de $0,2^\circ$ et de $0,02$ dB sur la mesure de l'amplitude pour une amplitude fixe et une phase fixe respectivement. Rappelons nous également que lors du développement de la source de fréquence, nous avons déterminé une variation de phase de $740 \mu^\circ$. La source principale de l'instabilité sur la mesure de phase est bien le démodulateur I/Q.

3.3 Amélioration des caractéristiques opératoires

3.3.1 Limite de détection

La limite de détection est ce que l'on définit comme la plus petite variation de phase que l'on peut détecter. On se fixe comme valeur de variation détectable à trois fois la valeur de l'écart-type sur la mesure. Par exemple, pour une mesure de phase avec un écart-type de 3° , nous allons considérer que nous pouvons détecter une variation de phase de 9° . Nous allons présenter ici une méthode nous permettant d'améliorer notre limite de détection. Avant cela, nous pouvons nous demander pourquoi nous voulons améliorer cette limite. Nous avons annoncé dans la partie précédente obtenir un écart-type de 500 Hz sur la mesure en décalage en fréquence, nous donnant une limite de détection de 22 ng/cm² lors de l'utilisation d'un capteur SAW à onde de Love fonctionnant à 125 MHz dont la sensibilité gravimétrique est de 180 cm²/g. Cette limite de détection est ramenée, par la règle que nous venons d'énoncer, à 60 ng/cm². En comparaison avec ce qu'annonce les systèmes de mesure commercialisés par Q-Sense, nous devons améliorer les caractéristiques opératoires de notre électronique d'un facteur 10. De plus, les résonateurs HBAR présentent une sensibilité gravimétrique plus faible au voisinage d'une fréquence de fonctionnement de 125 MHz. Pour une même variation de masse le décalage en fréquence résultant sera plus faible que pour le capteur SAW précédemment cité. La réduction du bruit sur la mesure de phase, nous permet de repousser la limite de détection et ainsi utiliser des capteurs moins sensibles tels que des HBARs présentant, cependant, un intérêt de part le phénomène de dispersion que nous avons rencontré lors des simulations.

Nous retrouvons dans ces deux idées la motivation d'améliorer notre système de mesure.

3.3.1.1 Principe de l'amélioration

La principale amélioration consiste en l'utilisation d'un détecteur de phase faible bruit nous permettant d'obtenir un signal analogique très propre. Ce signal sera amplifié à l'aide d'un montage amplificateur faible bruit afin d'augmenter le rapport entre le signal analogique et la valeur de la phase. L'utilisation d'un détecteur de phase nécessite l'utilisation d'un contrôleur de gain automatique dont la fonction est d'amplifier le signal d'entrée jusqu'à obtenir une consigne. Cela permet d'obtenir un signal, issu du capteur, dont la puissance RF reste constante. Cette constance est nécessaire pour l'utilisation d'un détecteur de phase comme nous l'avons montré précédemment lors de la description du démodulateur I/Q. Nous utilisons donc un contrôleur automatique de gain, décrit dans la suite de cette section, tout comme le détecteur de phase. Nous allons également décrire l'utilisation de l'étage d'amplification, les performances atteintes avec un tel système ainsi que les limites d'utilisation. Enfin une dernière amélioration qui consiste à effectuer une adaptation d'impédance des composants sera présentée. Elle nous permet de repousser certaines limites d'utilisation et nous permet également d'améliorer notre système de mesure.

Contrôleur de gain automatique

Le contrôleur automatique de gain fourni par Analog Devices sous l'appellation AD8367 est composé de différents blocs comme nous pouvons le voir sur la figure 3.20. Notons trois principales fonctions telles que l'atténuation, l'amplification et la boucle de rétroaction.

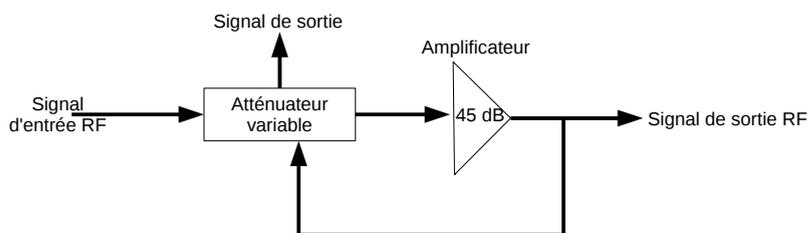


FIGURE 3.20 – Schéma de principe du contrôleur de gain automatique.

Nous utilisons ce composant pour effectuer un contrôle de gain automatique. Cela signifie que le composant amplifie le signal RF d'entrée jusqu'à obtenir un signal RF de sortie à la consigne donnée qui est par défaut de -14 dBm. Afin d'obtenir cette valeur, le composant utilise le couple que forme les atténuateurs et l'amplificateur

TABLE 3.4 – Tableau répertoriant la mesure d’amplitude pour une atténuation de 32 et 26 avec le contrôleur de gain automatique.

Résultat de la mesure d’amplitude	Fréquence (MHz)			
	100	110	125	150
Atténuation de 32 dB (mV)	438	457	394	353
Valeur convertie (dB)	8	8,3	7,1	6,4
Écart-type (dB)	0,008	0,009	0,01	0,015
Atténuation de 26 dB (mV)	776	794	724	680
Valeur convertie (dB)	14,1	14,4	13,2	12,4
Écart-type (dB)	0,007	0,01	0,016	0,021

RF. Cet amplificateur ayant un gain fixe à 45 dB, seuls les atténuateurs permettent de modifier l’amplification et donc d’atteindre la consigne souhaitée.

La valeur de l’atténuation est transformée en un signal analogique avec un rapport, d’après la documentation technique, de 19,9 mV/dB à la fréquence de 100 MHz. Cependant, la sortie en tension du contrôleur automatique de gain varie entre 0 et 1 V. Dans le but d’exploiter au maximum la gamme de fonctionnement des convertisseurs analogique numérique du microcontrôleur, nous amplifions le signal de sortie jusqu’à obtenir un rapport de 55 mV/dB. Nous obtenons alors une variation de la mesure d’amplitude comprise entre 0 et 2,7 V.

Cette amplification a pour conséquence que nous dépassons la gamme de mesure des convertisseurs analogique numérique du microcontrôleur. Cependant, c’est le cas pour des valeurs d’atténuation de 0 à 5 dB. Les pertes d’insertion des capteurs que nous utilisons sont supérieures à de telles valeurs, de 10 à 30 dB, nous n’avons donc pas de dépassement des capacités de nos convertisseurs. Dans le tableau 3.4, nous rassemblons les amplitudes mesurées avec une atténuation de -26 et -32 dB. Nous obtenons bien une différence de 6 dB entre les deux mesures. Nous constatons une augmentation de l’écart-type sur la mesure lorsque la fréquence des signaux augmente. Cependant, nous sommes très proche des écart-types obtenus (0,02 dB) lors de l’utilisation du démodulateur I/Q.

Étant donné que nous recherchons à améliorer la précision de la mesure de phase et que nous obtenons une stabilité de mesure d’amplitude proche de celle obtenue précédemment, nous considérons comme acceptable les caractéristiques obtenues par l’utilisation du contrôleur de gain automatique.

Détecteur de phase et amplification faible bruit

Pour effectuer la mesure de variation de phase de nos capteurs, nous utilisons un détecteur de phase fabriqué par Mini-Circuits sous l'appellation SYPD-2. Ce composant réalise une mesure de phase entre deux signaux RF de même fréquence de 10 à 200 MHz. L'un des signaux RF à comparer est issu du contrôleur automatique de gain et le second signal est issu du splitter, correspondant au signal d'excitation du capteur. Comme nous pouvons le voir en figure 3.21, chacun des signaux est amplifié à hauteur de 20 dB pour obtenir une puissance finale de 6 dBm. Ainsi nous garantissons la même puissance RF constante sur les deux entrées du déphaseur.

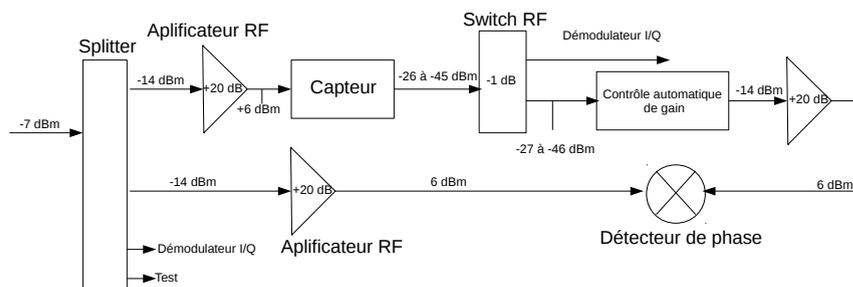


FIGURE 3.21 – Bilan de liaison de notre système pour l'utilisation du contrôle de gain automatique et du déphaseur.

L'utilisation de ce détecteur de phase est combinée avec l'utilisation d'un étage d'amplification faible bruit. Cet étage d'amplification nous permet d'augmenter le rapport de conversion entre la phase et la tension mesurées par le microcontrôleur. Nous utilisons également un multiplexeur analogique pour modifier le gain d'amplification de cet étage. Cela nous permettra de choisir la limite de détection de notre système de mesure en fonction des besoins de l'application. Le changement de gain s'effectue à l'aide du multiplexeur avec lequel nous sélectionnons la résistance du gain de l'amplificateur faible bruit. Ces résistances ont été calculées pour multiplier par 2, 4, 8 et enfin 16 (quatre différents gains) le rapport de conversion obtenu avec le démodulateur I/Q. Cela nous permet d'améliorer notre limite de détection puisque l'écart-type sur la mesure de phase est essentiellement dû au bruit de conversion des convertisseurs analogique numérique de notre microcontrôleur.

Comme nous pouvons le voir dans le tableau 3.5, l'écart-type sur la mesure en bits diminue de 26 à 11 bits, donc d'un facteur deux tandis que l'écart-type sur la mesure de phase diminue de 0,1 à 0,12, donc d'un facteur 10. Nous avons là l'illustration de l'amélioration de la mesure par la compensation du bruit issu de la conversion analogique numérique par l'amplification du signal à convertir. Cependant cette méthode a ses limites. En effet, pour le gain le plus élevé (17,4), l'écart-type est plus élevé (30 bits) que pour les mesures précédentes. Malgré cela nous diminuons

TABLE 3.5 – Tableau répertoriant la mesure d’amplitude pour une atténuation de 32 et 26 avec le contrôleur de gain automatique.

Composants utilisés	AD8302	AD8367	AD8367	AD8367
		gain=1	gain=4,5	gain=17,4
Écart-type sur la mesure (bits)	26	20	11	30
Écart-type sur la mesure (degré)	0,1	0,1	0,012	0,0082

l’écart-type sur la mesure de la phase mais d’un facteur moins élevé : Le passage d’un gain de 1 à un gain de 4,5, un facteur 4,5, nous donne une amélioration d’un facteur 8 sur l’écart-type de la mesure de phase. Le passage d’un gain de 4,5 à 17,5, d’un facteur 3,9, nous permet d’affirmer que nous obtiendrons une amélioration de l’écart-type sur le mesure de phase proche d’un facteur 8, puisque le facteur entre les gain sont proches (4,5 et 3,9). Cependant nous n’obtenons une amélioration d’un facteur d’environ 1,5, soit 5 fois moins que ce que nous pouvions penser. L’explication d’une telle différence vient de notre source. En effet, cette dernière induit un bruit de phase qui dégrade notre mesure de phase de notre capteur et nous limite donc l’écart-type visé. Cependant, nous améliorons notre écart-type sur la mesure de phase grâce à l’amplification du signal délivré par le détecteur de phase jusqu’à une certaine limite. En utilisant le plus grand gain, qui est ici d’un facteur 17,4, nous obtenons un écart-type sur la mesure de phase de 8 m° , donnant une limite de détection de $(0,0082 \times 3) 0,025^\circ$.

Adaptation d’impédance

Une amélioration de ce qui vient d’être décrit est réalisée en adaptant l’impédance de sortie du détecteur de phase. En effet, lors de la première réalisation de la mesure en boucle ouverte en utilisant la combinaison du détecteur de phase et de l’étage d’amplification faible bruit, les résistances utilisées pour ajuster les gains d’amplification avaient des valeurs qui ne correspondaient pas à ce que nous avions calculé. Ces valeurs étaient dix fois plus élevées. Après avoir adapté l’impédance de sortie du détecteur de phase avec notre étage d’amplification, les valeurs théoriques des résistances peuvent alors être utilisées. Ainsi nous divisons par dix la valeurs des résistances. De ce fait nous augmentons considérablement notre bande passante. L’étage d’amplification faible bruit peut se résumer en un filtre passe-bas dont la fréquence de coupure est liée à la résistance que l’on utilise lors de la sélection du gain (de l’étage d’amplification).

TABLE 3.6 – Tableau répertoriant les variances d’Allan à 1 s et 1 heure pour les signaux à 125, 300, 400 et 500 MHz.

Fréquence d’émission (MHz)	125	300	400	500
Variance d’Allan à 1 seconde (Hz)	$62,6 \times 10^{-3}$	1,5	2	2,5
Variance d’Allan à 1 heure (Hz)	1	45	80	75

Source de fréquence à 433 MHz

Nous avons également ajouté à la synthèse de fréquence une PLL – Phase Locked Loop –, une boucle à verrouillage de phase pour multiplier par quatre la fréquence du signal en sortie du DDS. De ce fait, nous pouvons sonder des capteurs à des fréquences allant de 300 à 500 MHz. L’utilisation de la PLL dégrade considérablement la stabilité en fréquence de notre source. Dans le tableau 3.6, nous récapitulons les valeurs de la variance d’Allan que nous obtenons à 1 seconde et à 1 heure pour des fréquences de 300, 400 et 500 MHz. Nous rappelons également les valeurs obtenues avec le DDS pour une fréquence de 125 MHz. Nous constatons que nous augmentons de pratiquement deux ordres de grandeur la variance d’Allan de notre signal RF.

Afin de déterminer l’impact de l’instabilité de la fréquence émise sur la mesure de la phase, nous allons procéder comme dans la partie 3.2.3, en utilisant la phase d’un dispositif fonctionnant, cette fois, au voisinage de 433 MHz. Nous trouvons la fonction de transfert d’un tel dispositif en figure 3.22.

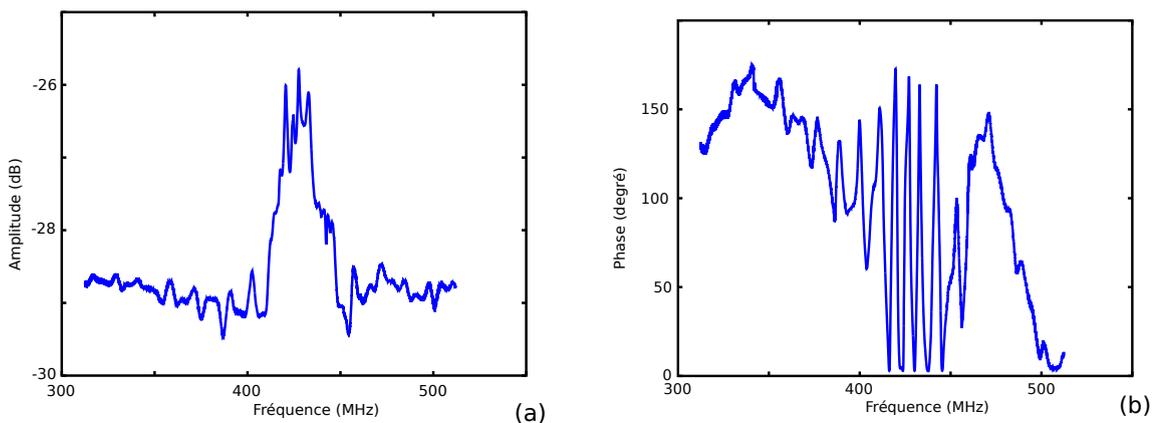


FIGURE 3.22 – Fonction de transfert, amplitude (a) et phase (b), d’une ligne à retard à base d’ondes élastiques de surface réalisés avec notre électronique pour une fréquence comprise entre 300 et 500 MHz.

Nous estimons le rapport entre la phase et la fréquence, pour ce dispositif, à $7,2 \text{ kHz}/^\circ$. Par conséquent, nous obtenons un écart-type sur la mesure de phase de $0,007^\circ$ pour un écart-type sur la fréquence de 50 Hz. Bien évidemment, cet écart-

type sur la mesure de phase n'est valable que pour le dispositif sélectionné pour ce calcul. Notons également que la mesure réalisée par contrôle de gain automatique et détecteur de phase ne peut pas être effectuée à de telles fréquences, le détecteur de phase ayant une gamme de fonctionnement entre 10 et 200 MHz. Seule l'utilisation du démodulateur I/Q est viable pour la mesure de l'amplitude et de phase au-delà de 200 MHz. Considérant l'écart-type sur la mesure de phase à fréquence fixe au voisinage de 125 MHz établi dans la partie 3.2.4, $0,2^\circ$, nous pouvons affirmer que le bruit de la mesure ne sera pas influencé par les fluctuations de la fréquence, car les écarts-type ont deux ordres de grandeur d'écart ($0,2^\circ$ sur la mesure du démodulateur et $0,007^\circ$ provenant de la fréquence).

3.4 Conclusion

Nous avons développé une électronique permettant de mesurer en boucle ouverte des capteurs à ondes élastiques pour une plage de fréquence de 50 à 160 MHz et de 300 à 500 MHz. Nous avons déterminé, pour une mesure dite standard utilisant un démodulateur I/Q, la stabilité de la mesure de phase et mis en avant l'influence de l'amplitude des signaux sur cette dernière. Nous avons également développé une méthode permettant d'améliorer les caractéristiques opératoires de notre système de mesure en utilisant un contrôleur de gain automatique ainsi qu'un détecteur de phase associé à un étage d'amplification faible bruit. Nous obtenons une limite de détection de $0,025 \text{ m}^\circ$, ce qui peut nous permettre d'utiliser des capteurs peu sensibles pour la détection de molécules, si nous arrivons à annuler toute variation de phase due à l'environnement de la mesure tels que les effets de température ou de pression (effectuée par la mesure différentielle). Une seconde approche quant à la synthèse de

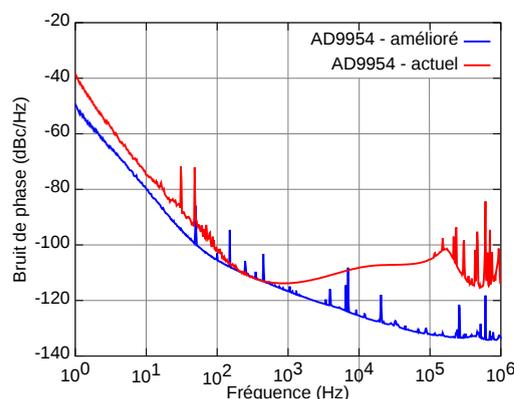


FIGURE 3.23 – Bruit de phase obtenue avec le même synthétiseur de fréquence avec PPL (rouge) et sans (bleu).

fréquence utilisant le même DDS (AD9954), consistant à supprimer la multiplication

par PLL, a été mise au point. Une amélioration conséquente du bruit de phase du signal RF permettant de sonder nos dispositifs (figure 3.23) a été obtenue, laissant présager une amélioration de la limite de détection.

Chapitre 4

Caractérisation de la sensibilité gravimétrique

Dans ce chapitre, nous présentons trois méthodes de caractérisation de la sensibilité gravimétrique que nous avons utilisées durant nos travaux de recherche. L'évolution de ces trois méthodes est dictée par une idée simple, maximiser l'efficacité et la vitesse de la mesure et réduire le coût des outils nécessaires. La première méthode est réalisée en salle blanche, mettant en œuvre beaucoup de moyens techniques tels que la machine de dépôt par pulvérisation ou encore la salle de photo-lithographie pour la préparation des échantillons. Cette méthode consiste en un dépôt de métal sur la surface sensible de nos dispositifs. Chaque dépôt est suivi par la caractérisation électrique des dispositifs pour obtenir le décalage en fréquence induit par le dépôt de métal. Une deuxième méthode, fondée sur un principe similaire mais dans un environnement opératoire plus habituel, consiste à déposer une couche de cuivre sur la surface sensible des dispositifs en utilisant une réaction électrochimique exploitant le couple Cu/Cu^{2+} . La caractérisation électrique du dispositif est réalisée par un analyseur de réseau durant la réaction chimique, ce qui nous donne une vision de l'aspect dynamique de la mesure. La dernière méthode exploite le dépôt électrochimique mais en utilisant cette fois notre électronique de mesure afin d'enregistrer les variations de phase des capteurs pendant le dépôt de masse sur leur surface sensible et ainsi calculer leur sensibilité gravimétrique.

Pour chaque méthode nous présentons la procédure d'étalonnage de la sensibilité gravimétrique ainsi que les difficultés rencontrées. Les résultats obtenus sont présentés pour des capteurs à base de résonateurs HBAR de différents types (nitrure d'aluminium sur silicium et niobate de lithium sur quartz). Avant de rentrer dans le détail de la mesure de sensibilité gravimétrique, nous allons présenter la fabrication

des résonateurs HBAR.

4.1 Fabrication des résonateurs HBAR

Comme nous l'avons déjà expliqué dans le chapitre 2, deux types de matériaux piézoélectriques peuvent être utilisés ; les matériaux polycristallins tels que l'AlN et les matériaux monocristallins, le LiNbO₃ par exemple. Ces deux types de matériaux nous permettent de réaliser deux classes de dispositifs pour étudier deux polarisations d'onde, longitudinales avec l'AlN et transverses avec le LiNbO₃. Les méthodes de fabrication mises en œuvre, pour chaque type de matériaux, sont différentes. En effet, nous allons voir dans la suite de cette partie que l'obtention d'une couche mince, nécessaire à la montée en fréquence, passe par un dépôt en phase gazeuse pour le cas de l'AlN et un report suivi d'un amincissement pour le LiNbO₃.

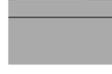
Nous allons présenter ici les différentes étapes technologiques utilisées pour la réalisation des résonateurs HBAR à base d'AlN sur silicium et de LiNbO₃ sur quartz. Nous n'allons pas rentrer dans les détails de ces différentes étapes, sachant que le but des travaux présentés dans ce manuscrit est de déterminer la sensibilité gravimétrique de ces résonateurs. Cependant, nous mettrons l'accent sur les étapes innovantes mises en œuvre pour la réalisation des résonateurs à base de LiNbO₃ sur quartz, dont la fabrication est réalisée au sein de notre laboratoire, dans la centrale technologique de FEMTO-ST du réseau RENATECH (MIMENTO).

Nitrure d'aluminium sur silicium

Les simulations ont confirmé que l'utilisation de résonateurs à base d'ALN est possible pour une mesure gravimétrique dans un environnement sec. Le dépôt d'AlN en phase gazeuse est possible mais ne permet d'obtenir qu'une seule orientation, c'est-à-dire, l'axe cristallin orthogonal au plan de dépôt, ou très proche. Cette orientation permet uniquement l'excitation d'ondes élastiques longitudinales, difficilement exploitables dans un milieu liquide car majoritairement rayonnées dans un tel milieu. Comme nous l'avons déjà annoncé, les HBARs composés d'AlN sur silicium sont issus d'un projet précédent et la fabrication était réalisée au laboratoire de céramique de l'EPFL (École Polytechnique Fédérale de Lausanne) [équipe Muralto, [80]]. La difficulté principale de la fabrication de ce type de HBAR tient au dépôt de l'AlN. La difficulté réside dans la combinaison des atomes d'aluminium et d'azote. Pour déposer de l'AlN en couche mince, la méthode la plus utilisée est le dépôt d'aluminium par pulvérisation dans un plasma d'azote (azote+argon) [105]. L'association correcte de l'aluminium et de l'azote pour former l'AlN demande la maîtrise des conditions

de dépôt (température, pression, puissance RF, etc). Une seconde difficulté est liée à l'orientation des atomes d'AlN lors de la croissance du film. Celle-ci dépend des conditions expérimentales et de la nature du support de croissance.

TABLE 4.1 – Table répertoriant les différentes étapes technologiques pour la fabrication des HBAR à base d'AlN sur silicium par l'EPFL.

Étapes	Procédés technologiques	
Substrat de silicium avec couche d'arrêt en silice		
Dépôt de titane / platine	Pulvérisation cathodique	
Structuration de l'électrode inférieure	Enduction/révélation de résine et gravure humide	
Dépôt d'AlN	Pulvérisation réactive	
Dépôt de platine	Pulvérisation cathodique	
Structuration de l'électrode supérieure	Enduction/révélation de résine et gravure humide	
Connexion de l'électrode inférieure	Gravure de l'AlN par RIE chlorée	
Dépôt d'AlN pour adaptation d'impédance [80]	Pulvérisation réactive	
Connexion aux électrodes supérieure et inférieure	Gravure de l'AlN par RIE chlorée	
Gravure du silicium en face arrière	DRIE	
Gravure de la couche de silice	RIE fluorée	

Notons que plusieurs points sont importants quant au bon fonctionnement d'un

résonateur HBAR. Dans [80], il a été relevé que l'état de surface du silicium joue un rôle prépondérant sur la qualité de la résonance. Le dépôt du nitrure d'aluminium est une étape complexe par laquelle des efforts substantiels sont engagés aujourd'hui au sein de MIMENTO et de la société $frec|n|sys$.

Niobate de lithium sur quartz

Les HBARs à base de $LiNbO_3$ sur quartz ne sont pas fabriqués en suivant la même méthode. En effet, il est possible de déposer par une méthode classique le niobate de lithium mais l'orientation cristalline n'est pas maîtrisée et la technologie est moins mature que pour l'AlN. Le niobate de lithium et le quartz sont disponibles en plaque de diamètre 3 et 4". Notre équipe a développé une méthode de collage à froid pour assembler une plaque de $LiNbO_3$ à une plaque de quartz. Pour cela, une couche d'or est déposée sur chaque surface à coller en utilisant le chrome comme couche d'accroche selon le protocole technologique en figure 4.1 (a).

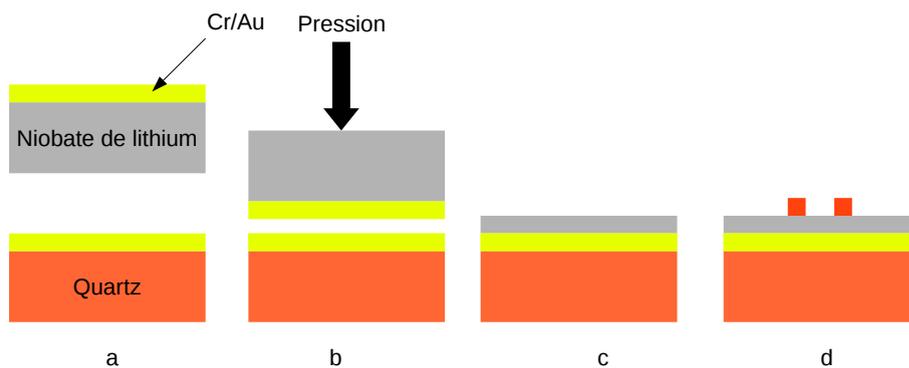


FIGURE 4.1 – Description des étapes de fabrication d'un HBAR en $LiNbO_3$ sur quartz, avec le dépôt des couches de collage (a), le collage (b), le rodage polissage du $LiNbO_3$ (c) et la définition des électrodes (d).

Ensuite, les deux plaques sont pressées (b) l'une contre l'autre. L'or est un matériau dont la ductilité permet la diffusion des deux couches d'or ainsi mises en contact. Le collage à température ambiante présente un avantage certain pour des matériaux qui présentent des coefficients de dilatation différents. En effet, lors d'un collage à température élevée, les matériaux se dilatent différemment. Lors du retour à température ambiante, l'assemblage peut se bomber, voire casser du fait des contraintes thermoélastiques différentielles.

Le collage à température ambiante nécessite des états de surface irréprochables. Dans le cas contraire, des poussières ou du gaz peuvent être piégés entre les couches d'or. Afin de valider la qualité du collage après cette étape, une caractérisation est

effectuée par ultrasons, illustrée par les figures 4.2 (a et b). Nous pouvons remarquer sur la figure 4.2 (a) les défauts représentés par des taches claires. La couleur indique le niveau de puissance transmise, calibré par rapport à une transmission acoustique directe. Une rupture d'impédance acoustique due à un défaut de collage local provoque une diffraction voire la réflexion totale des ondes acoustiques incidentes qui se traduit par un gradient de couleur comme illustré en figure 4.2 (a). La couleur rouge indique une transmission maximale des ultrasons traduisant l'efficacité du collage, le bleu une réflexion totale des ondes. Le défaut de collage trouve son origine dans la présence de points saillants en surface d'une des plaquettes. Ceux-ci peuvent correspondre à des éléments organiques (induits par l'opérateur) ou inorganiques (potentiellement induits par des étapes technologiques) adsorbés sur les surfaces à coller dont la présence traduit un défaut de nettoyage ou de propreté durant le procédé.

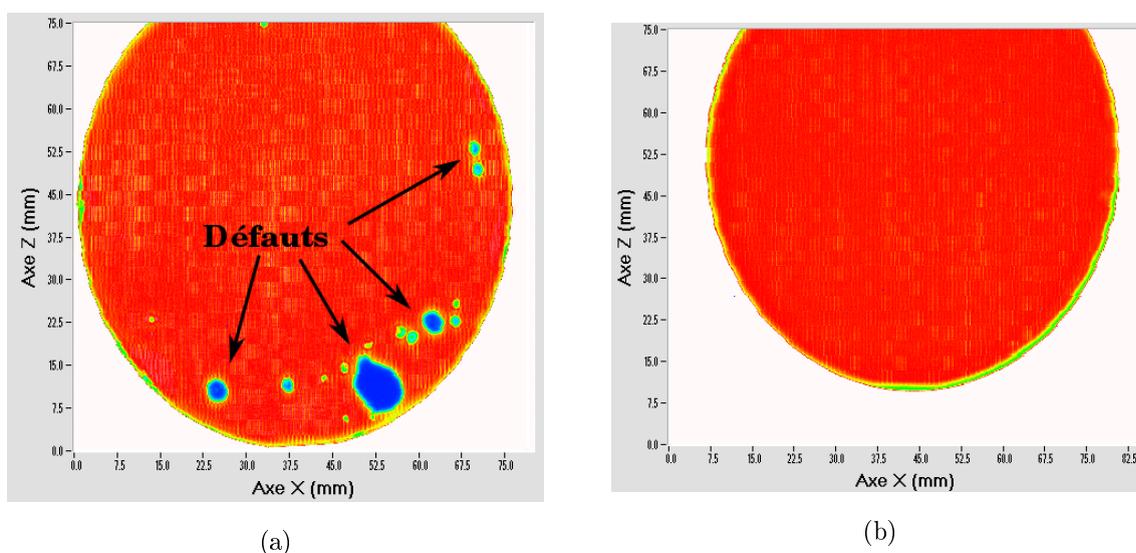


FIGURE 4.2 – Caractérisation de l'assemblage de deux wafers avec défauts (a) et sans défaut (b).

La figure 4.2 (b), représente un collage de wafer sans défaut apparent. Cette étape de caractérisation non destructive permet de vérifier la bonne qualité de nos collages. La longueur d'onde des ultrasons utilisés pour cette caractérisation est de l'ordre de $100 \mu\text{m}$, ce qui rend les dépôt en couches minces ($\approx 0,1 \mu\text{m}$) transparents malgré leur sensibilité à tout défaut suffisamment grand. Cette méthode permet en effet de mesurer des défauts d'étendue supérieure à $200 \mu\text{m}$ (de l'ordre de la focalisation du faisceau acoustique) et d'observer des défauts dont le diamètre est de $50 \mu\text{m}$ environ.

Suite au collage, un rodage et polissage sont nécessaires, pour avoir d'une part l'épaisseur souhaitée (entre 100 et $10 \mu\text{m}$) et un état de surface permettant d'établir les conditions optimales d'excitation des ondes élastiques pour l'exploitation pratique

du résonateur. Une fois l'épaisseur souhaitée atteinte (par rodage) et le polissage effectué (la rugosité visée est de l'ordre du nanomètre RMS), les électrodes sont réalisées, par une technique de lift-off [106]. La technologie lift-off est utilisée entre autre pour éviter la sur-gravure de l'électrode enterrée servant au collage des deux plaques dans le cas de la fabrication d'électrodes en or. Les électrodes peuvent être réalisées en aluminium ou en un alliage composé de cuivre et d'aluminium, en or, en titane-platine. De façon générale, la nature du métal est choisie dans un soucis d'optimisation des propriétés du HBAR ou pour son adéquation à une réaction quelconque.

Une fois les HBARs réalisés, nous pouvons les caractériser avec un testeur sous pointes radio-fréquence et un analyseur de réseaux permettant de sonder les dispositifs avant qu'ils ne soient découpés. Cette étape importante permet d'une part de vérifier le fonctionnement des résonateurs avant la découpe mais aussi de visualiser l'influence du conditionnement par comparaison des réponses électriques entre elles et avec les simulations théoriques.

Suite à la vérification du fonctionnement des résonateurs HBARs les plaques doivent être découpées afin de les conditionner pour leur utilisation comme capteur gravimétrique. Pour cela, nous utilisons un circuit imprimé réalisé à cet effet. Nous verrons les détails du conditionnement lors de la mesure de la sensibilité gravimétrique par électrochimie. Avant cela, nous allons maintenant décrire la méthode utilisée en salle blanche pour l'étalonnage de la sensibilité gravimétrique avant conditionnement.

4.2 Caractérisation en salle blanche de la sensibilité gravimétrique

Le but de cette méthode consiste à caractériser la sensibilité gravimétrique de capteurs directement issus de la fabrication en salle blanche. Une sélection des dispositifs est effectuée afin de ne caractériser que les dispositifs qui fonctionnent conformément à notre cahier des charges. Sont éliminés les dispositifs présentant des pertes d'insertion supérieures à 20 dB. Ces capteurs ne sont pas connectés puisque les couches de charge massique doivent pouvoir être déposées dans des bâtis sous vide qui impose le posage à plat des échantillons. Comme nous allons le voir dans la suite de cette partie, la caractérisation RF est effectuée par tests sous pointes et la réponse acquise via un analyseur de réseaux. Cette procédure a déjà été utilisée avec succès [107]. L'analyseur de réseau sera utilisé à cet effet, pourvu de pointes de test RF. Voyons maintenant plus en détail cette méthode.

4.2.1 Procédure d'étalonnage – dépôt successif de cuivre

Comme nous venons juste de l'aborder, l'une de nos méthodes de caractérisation de la sensibilité gravimétrique consiste en un dépôt de métal sur la surface sensible de nos capteurs. Ce dépôt de métal est réalisé en salle blanche par pulvérisation cathodique. Entre chaque dépôt, nous mesurons la réponse électrique de nos capteurs. Ces mesures nous permettent de déterminer le décalage en fréquence de la fonction de transfert du capteur caractérisé. Ces caractérisations sont réalisées à l'aide d'un testeur sous pointe RF et d'un analyseur de réseau. Ce dernier permet de caractériser la réponse électrique d'un dispositif sur une large plage de fréquence allant de quelques Hertz à plusieurs GHz suivant les modèles. L'utilisation d'un tel appareil nécessite d'effectuer son étalonnage pour garantir la qualité de la mesure. L'étalonnage permet de corriger les erreurs systématiques et les erreurs de dérives. Les erreurs systématiques, sont liées à la structure même du circuit de mesure de l'analyseur de réseau. Elles sont invariantes dans le temps et peuvent facilement être corrigées.

Pour cela des mesures sont effectuées pour chaque port. Une mesure en réflexion, une mesure en transmission via un canal supposé parfait et une mesure d'isolation. Ces trois séquences permettent d'identifier les paramètres électriques du circuit de mesure en amont et en aval de l'objet à tester. Le schéma électrique interne de l'analyseur est connu et parfaitement paramétré via ces mesures. Les contributions des lignes de transmission sont par contre circonscrites à la mesure et doivent être identifiées sans connaissance a priori. Assimilées à une ligne de transmission à pertes, elles sont caractérisées par un jeu de paramètres déduit de la procédure d'étalonnage. Ceci permet par exemple de corriger l'utilisation de câble radio-fréquence ou encore de testeur sous pointes muni d'un kit d'étalonnage. Une fois ces premières erreurs corrigées, une mesure peut être réalisée. Cependant, il faut garder à l'esprit qu'au fil du temps, de la variation de la température ou encore de l'humidité de la pièce, les erreurs de dérive peuvent fausser les mesures au cours d'une journée. C'est pour cela qu'il est recommandé d'effectuer un étalonnage pour chaque série de mesure. L'étalonnage est effectué pour chaque série de mesure réalisée à l'analyseur de réseau présentée dans ce manuscrit.

Les dépôts et les mesures successifs nous permettent, en utilisant la formule (1.5), déjà exploitée dans le chapitre 2, de calculer la sensibilité gravimétrique.

En effet, nous obtenons les informations de fréquence (fréquence de travail f_0 et décalage en fréquence Δf) par la mesure de la réponse électrique du capteur. L'épaisseur Δe correspond à l'épaisseur du dépôt de métal réalisé. Ce dernier est effectué en salle blanche dans la centrale technologique MIMENTO de l'institut

FEMTO-ST. Le matériau sélectionné pour ce dépôt est le cuivre. Ce choix est motivé par l'utilisation de la méthode électrochimique, présentée dans la suite de ce chapitre, exploitant le couple Cu/Cu^{2+} . Ainsi nous utilisons le même matériau pour chaque méthode de caractérisation. Cela permet de nous assurer, lors de la comparaison des sensibilités gravimétriques mesurées par chaque méthode, que les propriétés (masse volumique, rigidité) du matériau utilisé ne varient pas de façon significative et ne biaisent pas les résultats.

Pour chaque dépôt, quatre étapes sont nécessaires afin de maximiser la qualité de ce dernier et de préserver au mieux nos dispositifs : nettoyage, protection, dépôt, nettoyage. La première étape est le nettoyage des capteurs pour s'assurer qu'aucune poussière ne vienne dégrader le dépôt. Ce nettoyage se fait sous atmosphère contrôlée en salle blanche avec des produits tels que l'acétone pour dissoudre les polymères et de l'alcool pour éliminer tout solvant (et de fait l'acétone) pour terminer le nettoyage. Un séchage à l'air sec nous permet d'évacuer tout reste de liquide ou de poussière. Une fois le nettoyage effectué, nous procédons à la protection des capteurs sélectionnés pour la caractérisation de leur sensibilité gravimétrique. Pour cela nous utilisons un wafer sur lequel nous déposons une fine couche de résine. Sur cette résine nous disposons les capteurs avec leur surface sensible vers haut. Cela nous permet d'une part d'immobiliser les capteurs sur un support facilement transportable et, d'autre part, de protéger les électrodes d'excitation lors du dépôt. L'étape suivante est le dépôt de la couche métallique par pulvérisation cathodique. Nous ne revenons pas sur toutes les étapes nécessaires à un dépôt de bonne qualité, nous citons seulement les plus importantes. Avant d'effectuer le dépôt de cuivre, nous nettoyons une nouvelle fois la surface de nos dispositifs avec un plasma d'argon. Ce dernier permet également de nettoyer la cible de cuivre que nous utilisons pour le dépôt. Suite à cela un dépôt d'une épaisseur de 200 nm est réalisé. Une fois que la couche est déposée sur la surface sensible de nos capteurs, nous les récupérons un à un en dissolvant la résine du wafer porteur. Une étape de nettoyage, identique à celle présentée plus haut, est de nouveau réalisée pour éliminer toute trace de résine. Les capteurs sont alors prêts à être caractérisés électriquement.

4.2.2 Mesure de la sensibilité

4.2.2.1 Mesure de la réponse électrique du capteur

Pour effectuer le calcul de la sensibilité gravimétrique en utilisant la formule (1.5), nous devons connaître le décalage en fréquence de la fonction de transfert de nos capteurs induit par la phase de dépôt courante. Pour cela nous utilisons une

platine de tests sous pointes branchées à l'analyseur de réseau de la salle de test. Les pointes RF nous permettent d'effectuer le contact électrique entre l'analyseur et les électrodes des capteurs, comme illustré en figure 4.3.

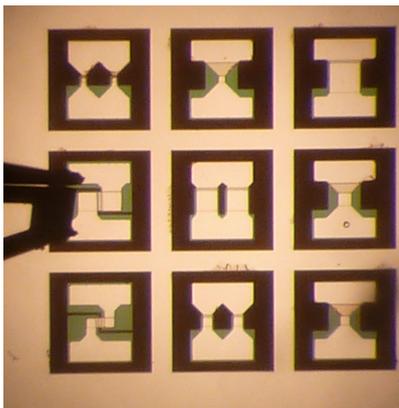


FIGURE 4.3 – Photo représentant les connexions électriques réalisées par des pointes RF pour la mesure d'un HBAR (nitrure d'aluminium sur silicium).

À chaque caractérisation d'un dispositif, nous devons déplacer ce dernier afin d'obtenir l'alignement des pointes et des zones de contact électrique des HBARs. De plus, avant chaque série de mesure, nous calibrons l'analyseur de réseau afin d'éviter toute erreur sur la mesure comme nous l'avons déjà expliqué précédemment dans ce chapitre.

La réponse électrique que nous mesurons est la réponse en réflexion des résonateurs HBARs. Une telle mesure est représentée en figure 4.4.

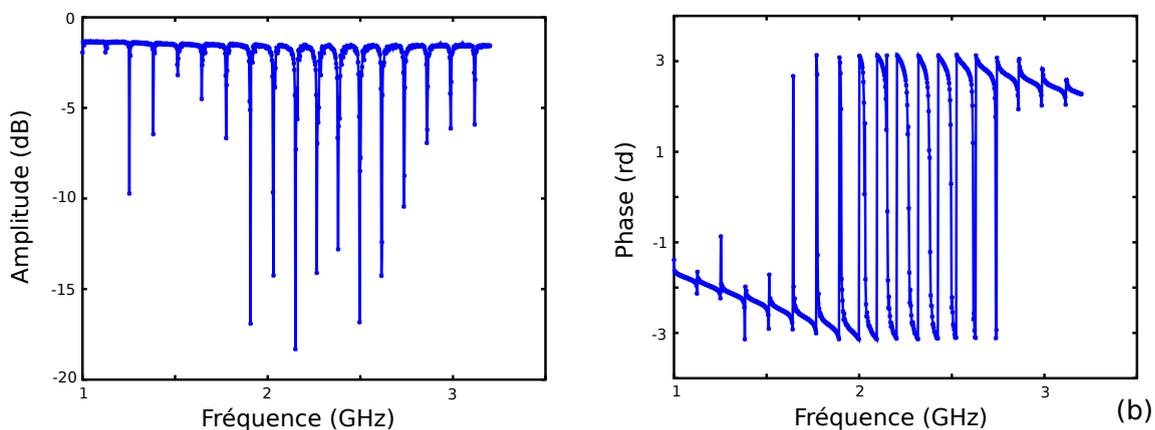


FIGURE 4.4 – Réponse électrique en réflexion d'un résonateur HBAR en nitrure d'aluminium sur silicium entre 1 et 3 GHz, amplitude (a) et phase (b).

4.2.2.2 Traitement des mesures

Comme nous l'avons déjà précisé, à chaque dépôt effectué sur la surface du dispositif, nous devons caractériser électriquement ce dernier afin de pouvoir déterminer le décalage en fréquence de sa réponse et ainsi déterminer sa sensibilité gravimétrique. Si nous considérons l'utilisation de quatre capteurs différents dont on souhaite connaître la sensibilité gravimétrique pour quatre fréquences spécifiques, seize fréquences à relever, sans compter le nombre de dépôts réalisés pour effectuer la mesure. Il devient vite évident qu'un traitement automatique des données est nécessaire afin de gagner un maximum de temps. Pour cela, nous utilisons le logiciel libre *octave* qui nous permet de tracer des courbes ainsi que d'effectuer des calculs sur les données. Nous réalisons alors un fichier script comportant tous les éléments nécessaires au logiciel afin d'effectuer le traitement des données issues de l'analyseur de réseau. Ce traitement consiste entre autre à déterminer la fréquence de résonance des modes étudiés. Cette dernière est déterminée en premier lieu par la détection du minimum à la résonance sur la réponse électrique en réflexion en dB. Nous déterminons ensuite les coefficients du polynôme de degré 2 représentant au mieux la résonance au voisinage de ce minimum. Cette identification est réalisée par la méthode des moindres carrés. Une fois les coefficients déterminés, nous calculons les points représentant la résonance et recherchons à nouveau la fréquence à laquelle nous avons le minimum. Nous considérons cette dernière fréquence comme la fréquence de résonance qui sera utilisée pour le calcul de la sensibilité gravimétrique. Notons que la fréquence de résonance que nous utilisons ici, n'est pas « vraiment » la fréquence de résonance si l'on se fonde sur le schéma équivalent de Butterworth.

4.2.3 Difficulté de la mesure

4.2.3.1 Temps de réalisation

Cette approche nécessite beaucoup de temps pour sa réalisation. Par exemple, la durée du nettoyage des dispositifs avant leur mise en place sur le wafer pour les protéger dépend du nombre d'objet à nettoyer soit 30 minutes environ pour un dispositif de quatre HBARs. La préparation de la résine de protection ainsi que le wafer de support est l'étape la plus courte. La pose de la résine sur le wafer, sa cuisson ainsi que la mise en place des dispositifs durent 10 minutes. La procédure de dépôt peut s'avérer longue (environ une heure) si la cible de matériau que nous voulons déposer n'est pas disponible sur la machine et qu'il faille la mettre en place. Le dépôt en lui-même ne dure qu'une minute, mais toute la procédure de dépôt incluant en particulier la mise sous vide du bâti est beaucoup plus longue, allant de 30 à 60

minutes. Le décollement des dispositifs ainsi que leur nettoyage après dépôt prend de 30 à 45 minutes, suivant la facilité de l'opération. Le temps consacré à la mesure de la réponse électrique des résonateurs HBARs dépend du nombre de dispositifs, la plage de fréquence mesurée ainsi que la résolution que nous voulons atteindre. Il est facile d'imaginer que plus le nombre de dispositifs à sonder est grand, plus la durée de l'expérience augmente. Un résonateur HBAR est composé, comme son acronyme nous le suggère, d'une multitude de résonances comme nous avons pu le remarquer en figure 4.4. Ces résonances sont plus ou moins espacées suivant la structure et la géométrie du résonateur. Pour une plage fréquentielle donnée et un nombre limité de points pour effectuer le balayage en fréquence, plus notre résolution est grande (faible pas de fréquence), plus nous devons effectuer de mesures pour balayer la totalité de la plage parce que l'analyseur ne permet d'avoir que 1601 points par mesure. De ce fait, plus nous voulons être précis, plus la mesure de la réponse complète d'un résonateur HBAR est longue. Nous estimons à 2 heures le temps nécessaire pour effectuer cette mesure sur 8 dispositifs, comportant chacun 4 résonateurs HBARs à sonder.

Le temps nécessaire au dépôt de métal plus la caractérisation électrique des capteurs HBARs, se situe à environ 4 heures. L'étalonnage de la sensibilité gravimétrique par dépôt de métal en salle blanche est donc très longue. De ce fait, nous ne présentons qu'un nombre limité de mesure dans la suite de cette partie.

4.2.4 Résultats

4.2.4.1 HBAR en nitrure d'aluminium sur silicium

Nous présentons ici les résultats obtenus lors de la mesure de la sensibilité gravimétrique en salle blanche de deux types de capteurs HBAR. Le premier d'entre eux est un HBAR à base de nitrure d'aluminium sur silicium [80] dont la plage de fonctionnement se situe entre 1 et 3 GHz avec un espacement intermode de 130 MHz environ. Pour cette catégorie de HBAR, nous disposons de différentes configurations d'électrodes. Des électrodes doubles en parallèle (a) et en série (b), ainsi que des électrodes simples (c et d) que nous pouvons voir en figure 4.5. Cette différence de conception d'électrode nous permettra de mettre en avant l'existence ou non d'une relation entre le type d'électrodes (de même forme) et la sensibilité gravimétrique du résonateur.

Comme nous pouvons également le constater sur cette figure, les électrodes (c) et (d) ne présentent pas la même surface, ce qui nous permettra d'analyser l'influence de l'aire des électrodes sur la sensibilité gravimétrique de la structure.

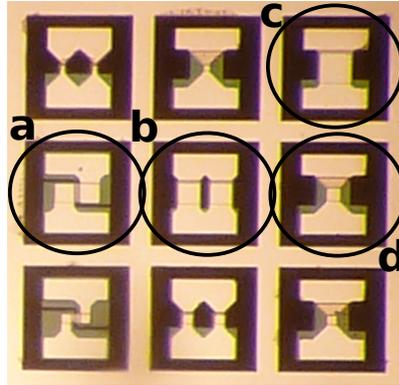


FIGURE 4.5 – Dispositif testé composé des HBARS a, b , c et d.

Pour chaque dispositif, nous réalisons la mesure de la sensibilité gravimétrique de quatre résonateurs. Nous présentons dans un premier temps les résultats obtenus sur quatre résonateurs pour un dispositif. Nous discutons ensuite du comportement général du HBAR vis-à-vis d'un effet de masse.

En figure 4.6, est représentée la sensibilité gravimétrique d'un résonateur HBAR de type (b) pour trois dépôts successifs, en fonction de la fréquence de fonctionnement. Nous constatons que la sensibilité gravimétrique n'est pas constante suivant les dépôts pour une fréquence donnée. Plus l'épaisseur du dépôt sur la surface sensible de notre capteur augmente, plus sa sensibilité diminue. Considérant une épaisseur de cuivre de 200 nm pour chaque dépôt, la tendance de la sensibilité à diminuer concorde avec les résultats de simulations que nous avons présentés dans le chapitre 2.

Notons également que la sensibilité gravimétrique évolue en fonction de la fréquence de résonance. Tendance que nous avons déjà observée lors de nos simulations.

Dans le cas présenté en figure 4.6, nous avons une sensibilité moyenne calculée après le premier dépôt de $56 \text{ cm}^2/\text{g}$, de $46 \text{ cm}^2/\text{g}$ pour le deuxième et de $40 \text{ cm}^2/\text{g}$ pour le troisième dépôt. Nous constatons une évolution de la différence de sensibilité gravimétrique pour chaque mode suivant les dépôts. Toutes les valeurs calculées ici sont dans le tableau 4.2.

La tendance de cette variation de la sensibilité gravimétrique se répète pour les différents HBAR de ce dispositif comme nous pouvons le voir en figure 4.7.

Nous effectuons une simulation (une dimension) d'un résonateur HBAR à base d'AlN sur Si dont la réponse électrique est similaire à celle des résonateurs caractérisés en salle blanche. Pour cela, les épaisseurs d'AlN et de Si ont été choisies afin d'avoir un espace spectral entre les résonances d'environ 130 MHz et des résonances allant de 1 à 3 GHz, soit une épaisseur d'AlN de $2,55 \mu\text{m}$ et de silicium de $29 \mu\text{m}$.

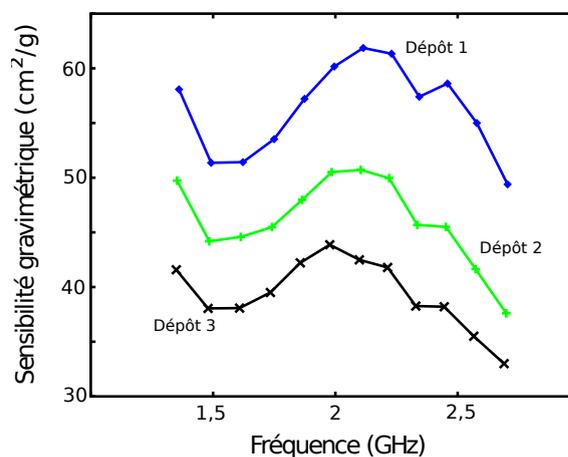


FIGURE 4.6 – Évolution de la sensibilité gravimétrique d'un résonateur HBAR de type (b) en fonction de la fréquence de résonance pour différents dépôt de cuivre chacun d'une épaisseur de 200 nm.

TABLE 4.2 – Tableau répertoriant les valeurs de sensibilité gravimétrique calculées à différentes fréquences pour un même résonateur HBAR de type c.

Fréquence de travail (GHz)	Sensibilité gravimétrique dépôt 1 (cm ² /g)	Sensibilité gravimétrique Dépôt 2 (cm ² /g)	Sensibilité gravimétrique Dépôt 3 (cm ² /g)	Différence de Sensibilité gravimétrique dépôt 1-dépôt 2 (cm ² /g)	Différence de Sensibilité gravimétrique dépôt 2-dépôt 3 (cm ² /g)
1,360	58,0	49,7	41,5	8,3	8,2
1,492	51,3	44,1	38,0	7,2	6,1
1,622	51,4	44,5	38,0	6,9	6,5
1,749	53,5	45,4	39,5	8,1	5,9
1,873	57,2	47,9	42,2	9,3	5,7
1,995	60,1	50,5	43,8	9,6	6,7
2,114	61,8	50,7	42,4	11,1	8,3
2,229	61,3	49,9	41,7	11,4	8,2
2,343	57,4	45,6	38,2	11,8	7,4
2,458	58,6	45,5	38,2	13,1	7,3
2,578	54,9	41,6	35,5	13,3	6,1
2,704	49,3	37,5	32,9	11,8	4,6

En figure 4.8 est représentée la sensibilité gravimétrique calculée en fonction de la fréquence des résonances pour différentes épaisseurs de cuivre déposées.

Les sensibilités gravimétriques obtenues par simulations sont supérieures (le double) à celles mesurées par caractérisation en salle blanche. Soit nous n'avons pas choisi les bonnes épaisseurs pour la simulation du résonateur, soit un facteur supplémentaire doit être pris en compte et devra donc être déterminé. Malgré cette différence de valeurs, nous pouvons constater que les résultats de la simulation et de l'expérience nous donne une sensibilité gravimétrique qui diminue avec l'augmentation de la fré-

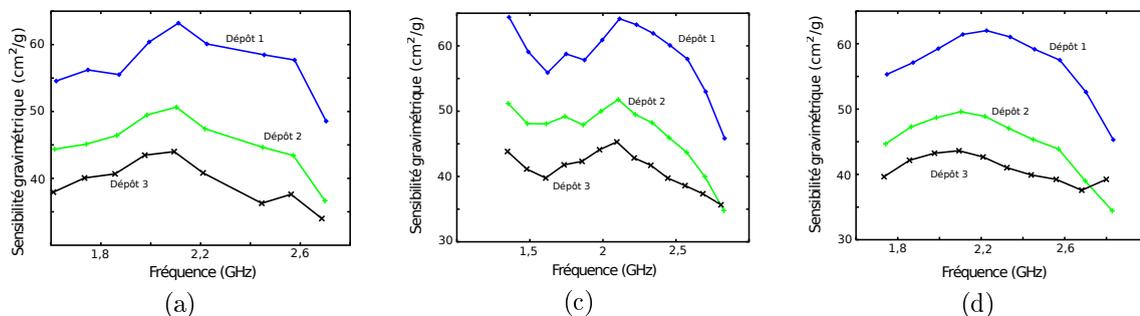


FIGURE 4.7 – Évolution de la sensibilité gravimétrique pour différents dépôts en fonction de la fréquence de travail. De gauche à droite, HBAR de type a, c et d.

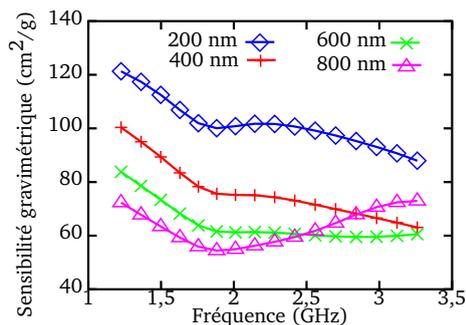


FIGURE 4.8 – Évolution de la sensibilité gravimétrique simulée pour un HBAR en AlN sur Si en fonction de la fréquence et pour différentes épaisseurs de cuivre.

quence. De plus, nous pouvons également souligner le fait que la sensibilité pour le dépôt 3 peut être plus élevée que la sensibilité au dépôt 2, comme nous pouvons le voir en figure 4.7 (c et d) ainsi que sur les résultats de simulation (figure 4.8). Nous obtenons un accord théorie/expérience relativement bon quant au comportement de la sensibilité gravimétrique vis-à-vis de l'épaisseur et de la fréquence de résonance. Cependant, les valeurs absolues de sensibilité ne sont pas correctes mais étant donné que l'évolution de la sensibilité gravimétrique en fonction de l'épaisseur de cuivre présente le même comportement dans les deux cas (théorie/expérience), nous considérons que les optimisations présentées en chapitre 2 sont validées.

Comme nous venons de le voir sur les différentes figures, la sensibilité gravimétrique varie suivant la fréquence à laquelle nous effectuons les mesures. De ce fait, il est très difficile de comparer différents HBAR du même type. Nous allons tout de même représenter le maximum de sensibilité mesuré pour chaque structure (a, b, c et d) de HBAR pour sept dispositifs comportant les quatre types de structure.

Les figures 4.9 et 4.10 mettent en avant l'évolution du maximum de sensibilité pour chaque type de structure (a, b, c et d) des résonateurs HBAR en fonction du numéro du dispositif testé, et ce, pour chaque dépôt de cuivre. Pour chaque structure, nous remarquons que la sensibilité varie de la même façon en fonction de

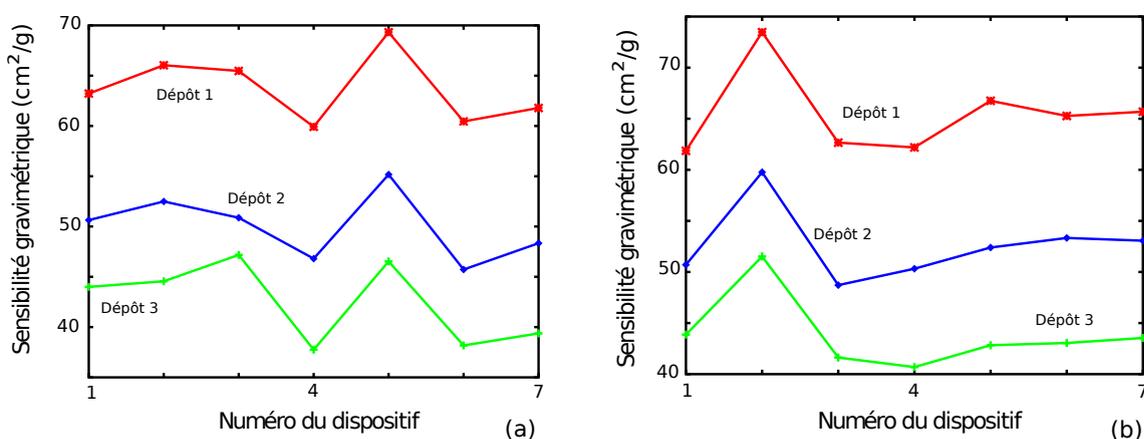


FIGURE 4.9 – Maximum de la sensibilité gravimétrique mesuré pour le HBAR de structure de type a et b, représentés pour sept dispositifs et différents dépôts.

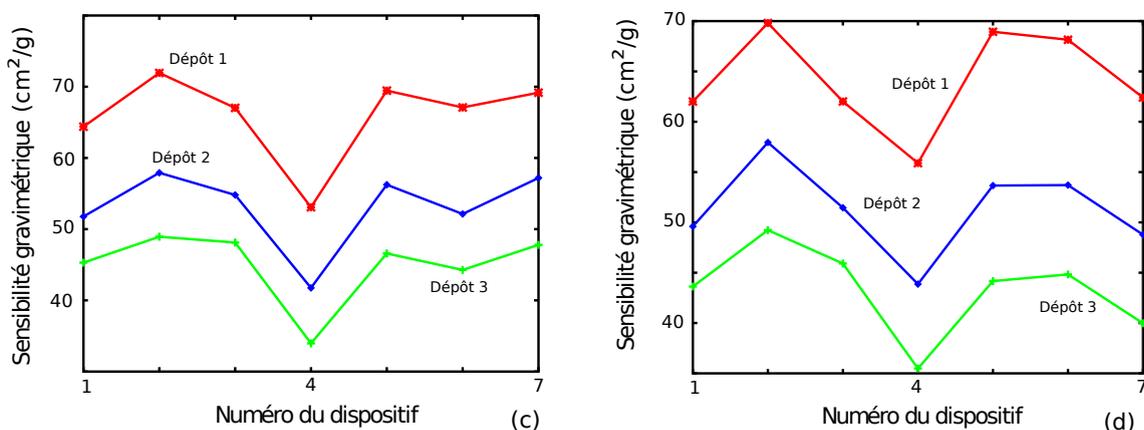


FIGURE 4.10 – Maximum de la sensibilité gravimétrique mesuré pour le HBAR de type c et d, représentés pour sept dispositifs et différents dépôts.

l'épaisseur du dépôt, quelque soit le dispositif.

Sur la figure 4.11 nous représentons le maximum de sensibilité gravimétrique mesuré lors du premier dépôt pour les quatre structures différentes en fonction du numéro du dispositif utilisé.

Nous remarquons, suivant le dispositif utilisé, que la sensibilité gravimétrique mesurée pour chaque type de HBAR est plus ou moins proche d'une moyenne de 65 cm²/g. Par exemple, les dispositifs numéro 1 et 5 présentent des sensibilités proches, tandis que les dispositifs 2, 4 et 6 ont des sensibilités dont les valeurs sont différentes. La structure aurait donc un rôle sur le comportement de la sensibilité suivant le dispositif utilisé (dispositifs 2, 4 et 6). Dans d'autres cas (dispositif 1 et 5), la sensibilité mesurée est quasiment constante pour les différentes structures. Il semblerait donc que la sensibilité gravimétrique soit dépendante de la combinaison structure-dispositif, mais nous n'avons pas pu déterminer cette relation.

Ajoutons également que la sensibilité gravimétrique, mesurée pour la structure a,

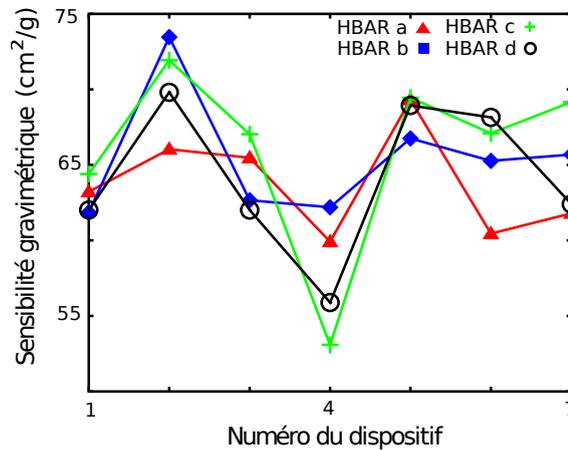


FIGURE 4.11 – Évolution de la sensibilité gravimétrique pour le premier dépôt en fonction des différents dispositifs pour quatre types de structure.

semble moins dépendante au dispositif que la structure c. L'écart-type sur la mesure de sensibilité pour la structure a est de $3,4 \text{ cm}^2/\text{g}$ et celui de la structure c est de $6,2 \text{ cm}^2/\text{g}$, soit près du double.

TABLE 4.3 – Tableau répertoriant les écarts-types sur la mesure du maximum de la sensibilité pour différentes structures d'électrodes (a, b, c et d – figure 4.5) pour un résonateur HBAR à base d'AlN sur Si.

Structure	a	b	c	d
Écart-type-dépôt 1 (cm^2/g)	3,4	4,0	6,2	5,0
Écart-type-dépôt 2 (cm^2/g)	3,3	3,5	5,5	4,4
Écart-type-dépôt 3 (cm^2/g)	3,9	3,5	5,1	4,4

Comme nous pouvons le voir dans le tableau 4.3, la structure c est la structure dont la sensibilité varie le plus. Les structures a et b présenteraient la plus faible variation de sensibilité.

4.2.4.2 Conclusions

La caractérisation de la sensibilité gravimétrique de résonateurs HBAR à base de nitrure d'aluminium sur silicium a mis en avant une différence entre les simulations et la caractérisation en salle blanche. Nous obtenons des sensibilités gravimétriques deux fois plus faibles environ. Malgré cette différence, nous avons validé l'évolution de la sensibilité en fonction de la fréquence pour différentes épaisseurs de dépôt. Nous avons également mis en avant que la structure c semble proposer une sensibilité gravimétrique moins stable que les autres structures pour différents dispositifs. Il semble donc qu'un HBAR avec une grande électrode présente une sensibilité gravimétrique plus dépendante au dispositif et donc aux différentes épaisseurs de couche

qui le constitue.

4.2.4.3 HBAR en niobate de lithium sur quartz

Nous présentons dans cette partie les résultats obtenus lors de la mesure de la sensibilité gravimétrique d'un résonateur HBAR à base de niobate de lithium sur quartz. Un seul résonateur a été retenu pour cette partie, les résultats des autres caractérisations étant inexploitable. Comme nous le remarquons en figure 4.12, la gamme de fonctionnement de ce capteur s'étend de 200 MHz à 1 GHz.

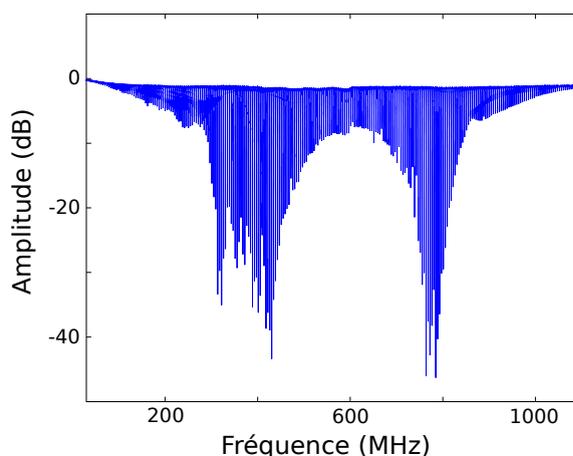


FIGURE 4.12 – Caractérisation en amplitude de la réponse S_{11} d'un résonateur HBAR en niobate de lithium sur un substrat de quartz.

Les plages de fréquence utilisées pour la mesure de la sensibilité gravimétrique ont été sélectionnées de façon plus ou moins arbitraire mais ont le mérite de balayer toute la plage de fonctionnement. Les deux premières plages d'interrogation (280-310 MHz et 410-445 MHz) présentent un comportement en sensibilité gravimétrique vis-à-vis de l'épaisseur de dépôt plutôt classique, dans le sens où cette dernière diminue légèrement au fur et à mesure que l'épaisseur déposée augmente.

Nous retrouvons en figure 4.13 le décalage en fréquence des résonances pour une plage en fréquence allant de 280 à 310 MHz (a) et pour une résonance en particulier (b) au voisinage de 306 MHz.

Pour chaque résonance présente en figure 4.13 (a) nous calculons la sensibilité gravimétrique en fonction de l'épaisseur de cuivre déposée. Pour calculer la sensibilité gravimétrique, nous utilisons la formule (1.5) précédemment utilisée. Deux possibilités s'offrent à nous en ce qui concerne la fréquence de travail f_0 . En effet, soit nous fixons cette fréquence comme étant la première utilisée, soit nous changeons cette fréquence entre chaque dépôt. Ainsi dans le premier cas nous obtenons la sensibilité gravimétrique « intégrée » sur tous les dépôts, donnant ainsi une va-

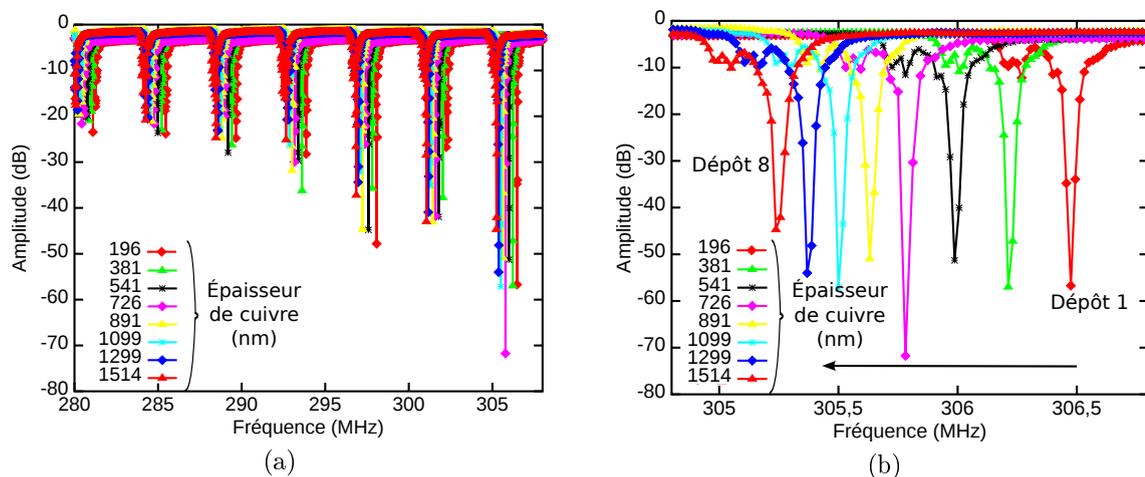


FIGURE 4.13 – Réponse électrique en réflexion pour une plage de fréquence de 280 à 310 MHz (a) et pour une fréquence de résonance de 306,6 MHz (b), pour différentes épaisseurs de cuivre déposées (en nm) à la surface sensible du résonateur HBAR.

leur « moyenne » de la sensibilité pour chaque résonance en fonction des dépôts. Dans le deuxième cas, nous obtenons l'évolution de la sensibilité gravimétrique en fonction de l'épaisseur à partir de laquelle elle est calculée. Cette approche est particulièrement intéressante pour l'optimisation de la sensibilité gravimétrique. Dans le cadre d'une application capteur, seul le premier calcul est à prendre en compte puisqu'utilisé dans la littérature. Cependant, dans le cas où nous souhaitons optimiser la sensibilité gravimétrique de nos résonateurs, nous nous portons sur le second calcul qui nous donne une idée plus précise quant à l'épaisseur optimale de cuivre pour la meilleure sensibilité gravimétrique.

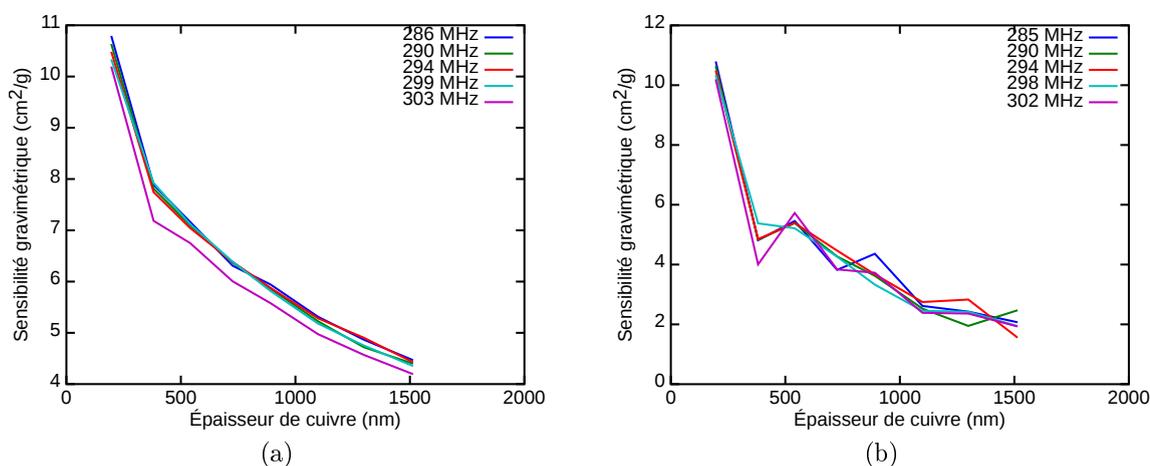


FIGURE 4.14 – Sensibilité gravimétrique avec fréquence de travail fixe (a) et fréquence de travail modifiée à chaque dépôt (b).

Nous constatons en figure 4.14 (a) que la sensibilité diminue tout au long des dépôts et pour toutes les fréquences analysées dans cette gamme. Le second calcul de

la sensibilité nous donne une information similaire. Dans les deux cas, le maximum de sensibilité est obtenue pour le premier dépôt de cuivre d'une épaisseur de 196 nm. Soulignons que les valeurs maximales de sensibilité sont les mêmes puisqu'elles sont calculées pour le premier dépôt et sont d'une valeur d'environ $10,5 \text{ cm}^2/\text{g}$. Le minimum de sensibilité calculé est différent suivant la méthode. Lorsque la fréquence de travail reste la même, le minimum de sensibilité est de $4,3 \text{ cm}^2/\text{g}$ et pour la seconde méthode, nous obtenons un minimum de $1,9 \text{ cm}^2/\text{g}$ en moyenne, soit moins de la moitié (que lors de la première méthode). Cette différence peut s'expliquer par l'intégration de toutes les sensibilités mesurées en utilisant la première méthode obtenant ainsi une valeur de sensibilité gravimétrique minimale plus élevée que pour la seconde méthode. Nous pouvons en conclure que pour cette gamme de fréquence (280 – 310 MHz), le résonateur HBAR étudié ici est optimisé pour la détection d'une couche adsorbée d'épaisseur de 200 nm.

En figure (4.15), nous illustrons le décalage en fréquence des résonances de la bande 410 – 440 MHz (a) lors du dépôt avec un zoom sur la résonance (b) se situant à 436 MHz. Cette fréquence est particulièrement intéressante car proche de la bande ISM (433,05 – 434,79 MHz), ce qui rend exploitable le résonateur HBAR en interrogation RF sans fil.

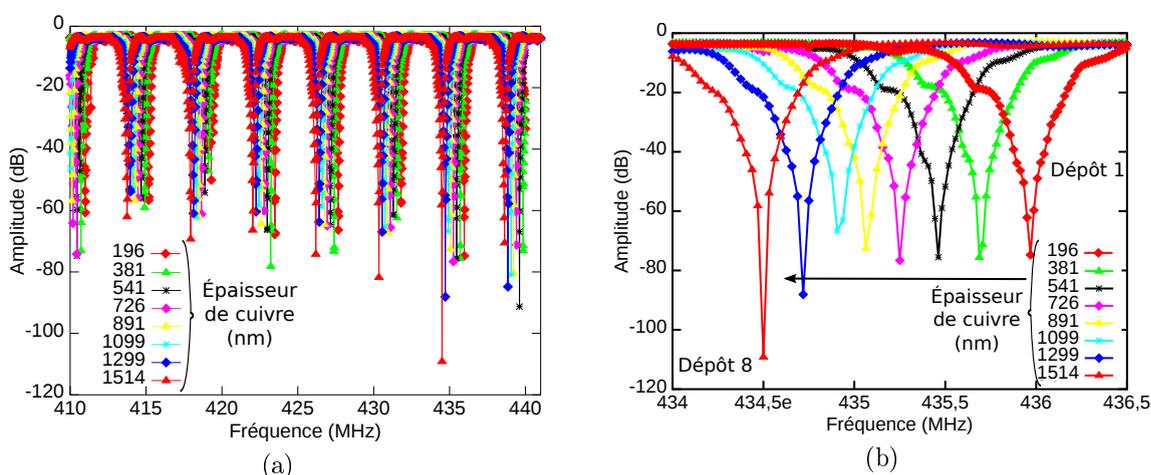


FIGURE 4.15 – Réponse électrique en réflexion pour une plage de fréquence de 410 à 440 MHz (a) et pour une fréquence de résonance de 436 MHz (b), pour différentes épaisseurs de cuivre déposées à la surface sensible du résonateur HBAR.

Le décalage en fréquence (du mode à 436 MHz) dû au dépôt de cuivre est très semblable à celui que nous avons obtenu pour la fréquence précédente (306 MHz). Cette similarité peut être expliquée par la proximité des deux fréquences. Notons cependant que le minimum d'amplitude de la résonance est atteint au dernier dépôt (1514 nm) pour la fréquence de 436 MHz tandis que ce minimum est atteint au quatrième dépôt (726 nm) pour la fréquence de 306 MHz.

Le calcul de la sensibilité gravimétrique pour cette plage de fréquence (410-440 MHz) nous donne des valeurs plus faibles que celles obtenues pour la plage de fréquence précédente, passant de 10,5 à 7,2 cm^2/g de sensibilité gravimétrique maximale pour les deux méthodes de calcul. Une nouvelle fois, le maximum de sensibilité est obtenu pour le premier dépôt de cuivre, ce qui explique que nous obtenons les mêmes valeurs pour les deux méthodes.

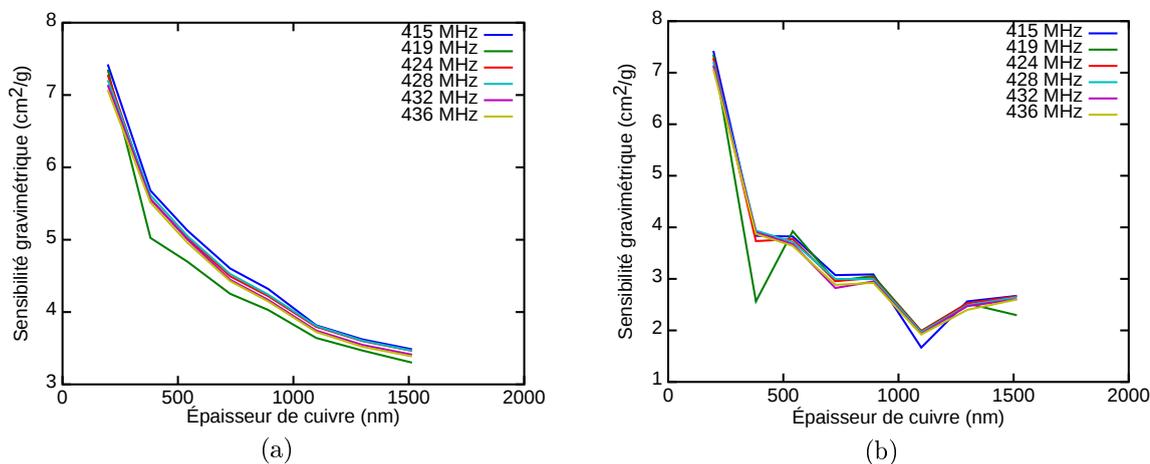


FIGURE 4.16 – Sensibilité gravimétrique avec fréquence de travail fixe (a) et fréquence de travail modifiée à chaque dépôt (b) pour une plage de fréquence de 410 à 440 MHz.

La seconde méthode de calcul de la sensibilité gravimétrique met en avant ici une épaisseur pour laquelle la sensibilité chute fortement. En effet, la sensibilité calculée pour une épaisseur allant de 900 à 1100 nm passe de 3 à 2 cm^2/g . Ceci nous indique que pour une couche de métal d'épaisseur de 900 nm ajoutée au résonateur diminue la sensibilité de 30%. Ce phénomène se distingue difficilement si nous utilisons seulement la première méthode qui nous donne une sensibilité qui diminue au fur et à mesure des dépôts sans mettre en avant le phénomène précité. Soulignons que la sensibilité du mode à 419 MHz présente une chute de sa sensibilité au second dépôt (381 nm). Nous attribuons cette chute à une erreur de calcul sur la fréquence de résonance.

La figure 4.17 représente le décalage en fréquence mesuré suite aux différents dépôts sur une plage de fréquence allant de 670 à 700 MHz (a) et un zoom sur la fréquence d'environ 688 MHz (b). Sur cette dernière nous voyons clairement que le décalage en fréquence occasionne une perte du signal, passant de -40 à -20 dB. Cette variation coïncide avec l'évolution de la sensibilité. Nous avons déjà remarqué ce comportement lors de nos simulations (figure 2.27 – chapitre 2).

L'augmentation de la valeur du décalage en fréquence que l'on peut observer sur la figure 4.17 (b) se traduit par une augmentation de la sensibilité comme nous pouvons le voir en figure 4.18. La première méthode de calcul (a) nous donne une

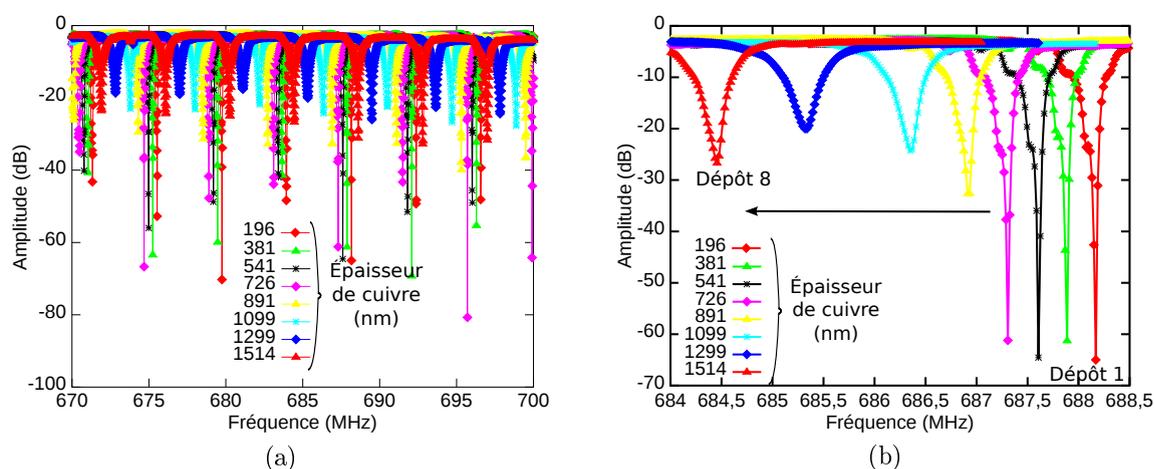


FIGURE 4.17 – Réponse électrique en réflexion pour une plage de fréquence de 670 à 700 MHz (a) et pour une fréquence de résonance de 688 MHz (b), pour différentes épaisseurs de cuivre déposées à la surface sensible du résonateur HBAR.

sensibilité variant de $4,6 \text{ cm}^2/\text{g}$, passant par une sensibilité d'environ $3 \text{ cm}^2/\text{g}$ pour une épaisseur de métal déposée de 750 nm. Nous obtenons une sensibilité gravimétrique qui augmente suivant l'accroissement de la couche métallique pour la seconde méthode de calcul. Malgré une valeur minimale de sensibilité légèrement inférieure à la précédente, nous obtenons une valeur maximale de sensibilité de $8,9 \text{ cm}^2/\text{g}$, soit près du double que celle calculée avec la première méthode. Nous constatons également que ce maximum est obtenu pour une épaisseur de 1300 nm. L'optimisation de la sensibilité gravimétrique pour ce résonateur à cette gamme de fréquence passe par l'ajout d'une couche de cuivre de 1100 nm, permettant ainsi d'obtenir la meilleure réponse possible pour la détection d'un dépôt supplémentaire de 200 nm.

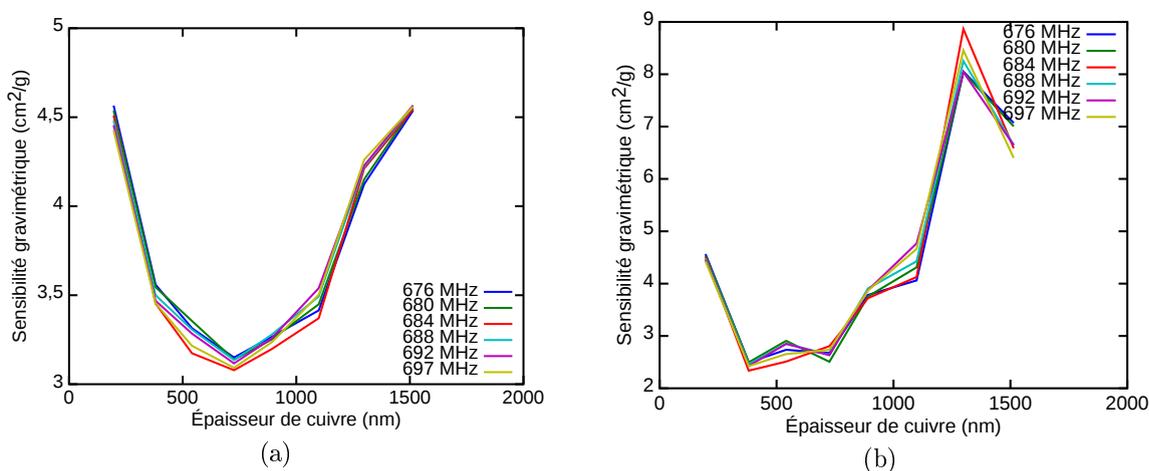


FIGURE 4.18 – Sensibilité gravimétrique avec fréquence de travail fixe (a) et fréquence de travail modifiée à chaque dépôt (b) pour une plage de fréquence de 670 à 700 MHz.

Nous présentons ici une dernière plage de fréquence analysée pour la mesure de la

sensibilité gravimétrique. Comme nous pouvons le voir en figure 4.19 (a), la mesure s'effectue entre 800 et 830 MHz. Nous remarquons en (b) que nous avons de nouveau un décalage en fréquence plus ou moins important suivant le dépôt. Nous observons également une diminution de l'amplitude de la réponse électrique en réflexion, allant de -55 à -30 dB.

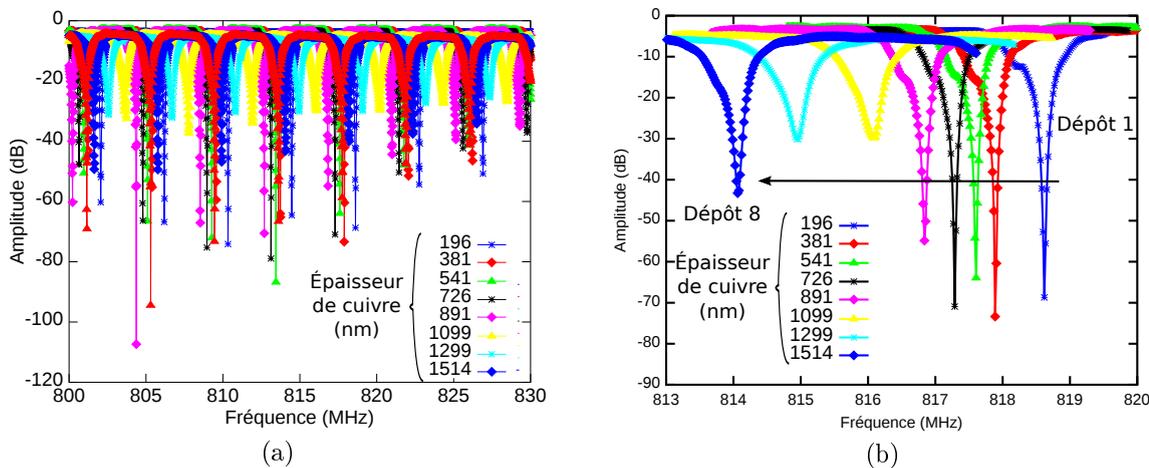


FIGURE 4.19 – Réponse électrique en réflexion pour une plage de fréquence de 800 à 830 MHz (a) et pour une fréquence de résonance de 823 MHz (b), pour différentes épaisseurs de cuivre déposées à la surface sensible du résonateur HBAR.

La sensibilité gravimétrique que nous calculons suit la même évolution que pour la plage de fréquence précédente (670 à 700 MHz), la sensibilité diminue puis atteint un maximum avant de diminuer à nouveau. Ce phénomène est visible pour les deux méthodes de calcul, mais encore une fois plus visible avec la seconde méthode représentée en figure 4.20 (b). Les premiers résultats (a) nous donnent une sensibilité variant de 3,2 à 5,6 cm^2/g , le minimum étant calculé pour une épaisseur de 720 nm et le maximum pour une épaisseur de 200 nm. Avec la seconde méthode nous obtenons des valeurs numériques différentes de la sensibilité gravimétrique. Ces dernières vont de 2 à 7,6 cm^2/g . Les valeurs maximale et minimale ne sont pas obtenues pour les mêmes épaisseurs qu'avec la première méthode, 400 nm pour la valeur minimale et 1100 nm pour la valeur maximale.

Le comportement de la sensibilité gravimétrique en fonction de l'épaisseur de cuivre déposée est semblable à celui que nous obtenons lors de nos simulations. Nous avons réalisé des simulations avec un HBAR dont la structure est la plus proche possible du résonateur étudié ici. Nous simulons un HBAR dont la couche piézoélectrique en LiNbO_3 (YX1)/163° est de 13,75 μm d'épaisseur et la couche de quartz de 370 μm d'épaisseur et de coupe (YX1)/32°. Nous représentons en figure 4.21 les valeurs de sensibilité gravimétrique calculées par simulation (utilisant le logiciel *sensibilite*) et les résultats que nous venons de présenter. Deux gammes

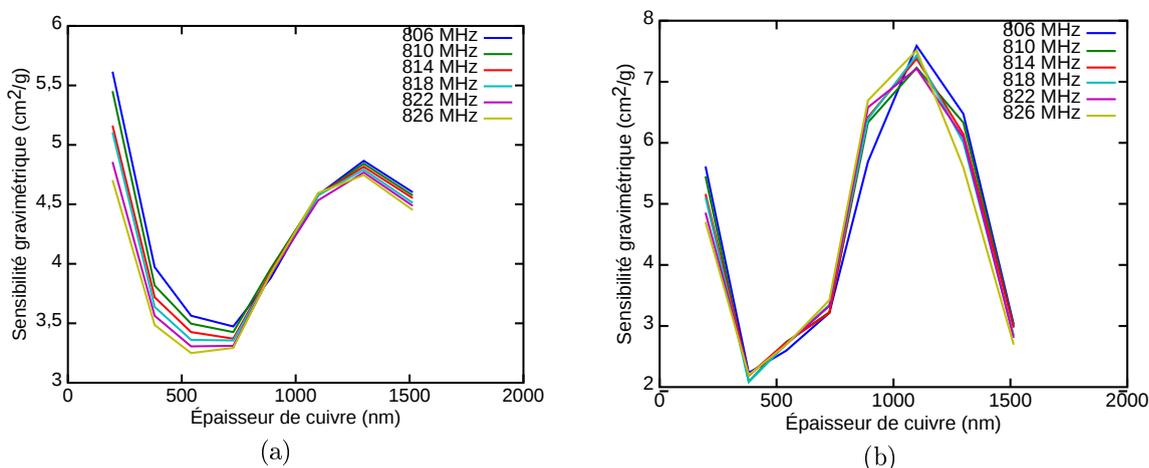


FIGURE 4.20 – Sensibilité gravimétrique avec fréquence de travail fixe (a) et fréquence de travail modifiée à chaque dépôt (b) pour une plage de fréquence de 800 à 830 MHz.

de fréquences ont été choisies, la gamme 280 – 310 MHz (a) et 800 – 830 MHz (b).

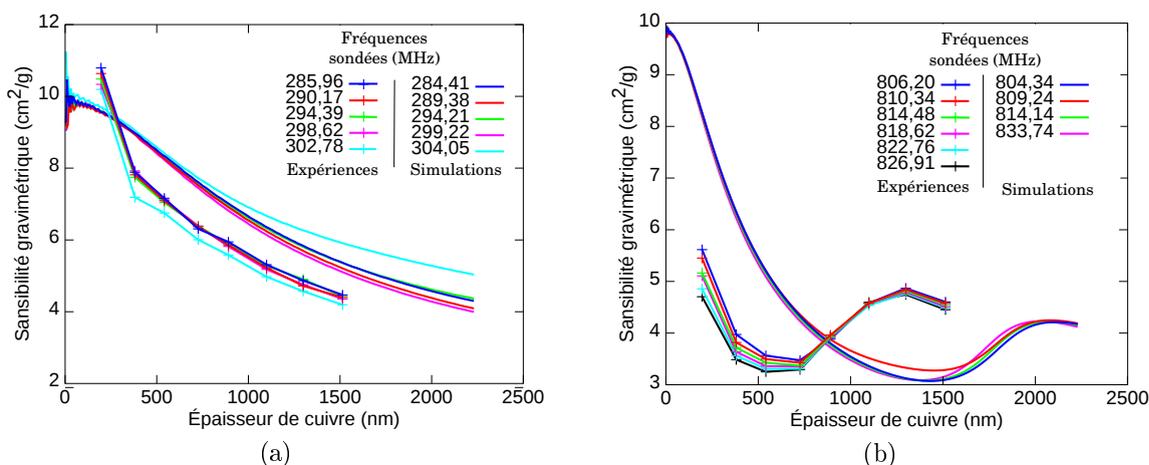


FIGURE 4.21 – Sensibilités gravimétriques calculées (simulation) et mesurées (expériences) en fonction de l'épaisseur de cuivre pour deux gammes de fréquence, (a) 280 – 310 MHz et (b) 800 – 830 MHz.

Nous constatons que pour la première gamme de fréquence, les valeurs mesurées sont très proches de celles obtenues par simulation. L'évolution générale de la sensibilité gravimétrique en fonction de l'épaisseur de cuivre, dans le cas du dépôt en salle blanche, est similaire à celle que l'on obtient par le calcul. La seconde gamme de fréquence analysée ici présentent des sensibilités gravimétriques obtenues par simulations différentes de celle que nous mesurons. La différence de sensibilité obtenue pour de faibles épaisseurs peut s'expliquer par une première couche déposée pas suffisamment fine pour avoir une concordance des valeurs. Le minimum de sensibilité n'est pas obtenu à la même épaisseur de cuivre. Cela peut s'expliquer par une longueur d'onde différente pour une même fréquence, provenant de carac-

téristiques physiques différentes entre les matériaux considérés lors des simulations et ceux utilisés pour la fabrication des résonateurs. Soulignons cependant que les évolutions de la sensibilité gravimétrique, théorique et expérimentale, en fonction de l'épaisseur sont relativement semblables, permettant ainsi de valider la tendance de la sensibilité gravimétrique de varier en fonction de l'épaisseur déposée.

4.2.4.4 Conclusion

La caractérisation de la sensibilité gravimétrique réalisée en salle blanche par dépôt successif d'un métal s'avère longue et fastidieuse mais permet toutefois d'effectuer la mesure de la sensibilité gravimétrique en fonction de l'épaisseur déposée avec précision et maîtrise. En effet nous maîtrisons l'épaisseur du dépôt de métal nous permettant d'effectuer le calcul de la sensibilité à chaque épaisseur. Ceci a son importance car comme nous avons pu le constater, les valeurs de sensibilité changent suivant la méthode de calcul. Cela nous a permis de mettre en avant de façon expérimentale les maxima de sensibilité pour certains modes en fonction de l'épaisseur déposée et de montrer une méthode d'optimisation fiable et efficace, transposable à tout type de résonateur.

4.3 Caractérisation de la sensibilité gravimétrique par électrochimie

4.3.1 Dépôt électrochimique

La caractérisation de la sensibilité gravimétrique par dépôts physiques successifs effectués en salle blanche est longue et ne permet pas de caractériser la sensibilité de nos résonateurs chargés par un milieu liquide. Ce milieu liquide nécessite le conditionnement des résonateurs. Pour cela, nous utilisons un circuit imprimé pourvu d'une ouverture comme nous pouvons le voir sur la figure 4.22 (a) et d'une empreinte pour placer au mieux le dispositif. Les résonateurs sont collés dans l'empreinte avec du silicone, obtenant ainsi la tenue mécanique et l'étanchéité nécessaires pour une exploitation du capteur HBAR en milieu liquide au niveau de la face arrière (figure 4.22 – b). Des fils de connexion permettent la liaison électrique entre les électrodes du HBAR et le circuit imprimé sur lequel des connecteurs SMA sont soudés pour la liaison RF avec les appareils de mesure.

En figure 4.22 (b), la face arrière des HBARs est visible par l'ouverture permettant la mise en contact de la surface sensible avec le milieu à sonder. L'utilisation de la face arrière comme surface sensible se justifie par :

- la protection des électrodes et des connexions électriques,

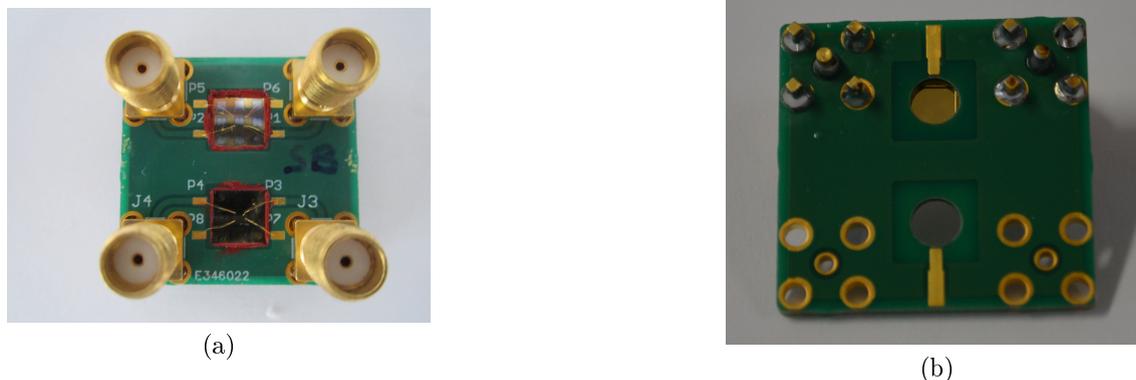
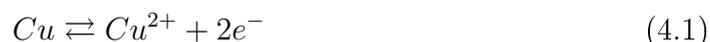


FIGURE 4.22 – Photo représentant l'étape de conditionnement des résonateurs avec les connexions électriques par soudure thermo-mécanique (a) et l'accès à la face arrière des résonateurs (b).

- la simplification pour l'utilisateur (pas de protection particulière au niveau électrique),
- surface homogène, permettant une maîtrise des phénomènes.

Afin de mesurer la sensibilité gravimétrique des résonateurs conditionnés, nous réalisons un dépôt électrochimique de cuivre sur la surface sensible de nos dispositifs. Ce dépôt électrochimique exploite la réaction d'oxydoréduction (4.1), nous permettant ainsi de déposer une couche de cuivre :



Afin de réaliser cette réaction, nous utilisons une électrolyte dans laquelle sont dissous les ions Cu^{2+} . Cette solution nous apporte un double avantage :

- nous réalisons une caractérisation de la sensibilité gravimétrique en milieu liquide,
- le dépôt de cuivre par électrochimie est réversible et non destructif.

La réaction électrochimique, et donc le dépôt de cuivre, est pilotée par un potentiostat. Ce dernier permet de générer et de mesurer le courant de la réaction, image des atomes de cuivre générés, déposés à la surface de notre dispositif. Le potentiostat est composé de trois électrodes :

- une contre-électrode en platine,
- une pseudo-électrode de référence en cuivre,
- une électrode de travail, ici la surface du dispositif que nous voulons caractériser.

Ces trois électrodes se présentent sous une forme spécifique pour chacune d'elles, comme nous pouvons le voir en figure 4.23. La contre-électrode en platine, en forme de boucle, permet de faire circuler un courant dans la solution. La pseudo-électrode de référence, en cuivre, permet d'obtenir un potentiel de référence, afin de le com-

parer au potentiel de l'électrode de travail. Cette dernière est l'électrode sur laquelle vont se déposer les atomes de cuivre.

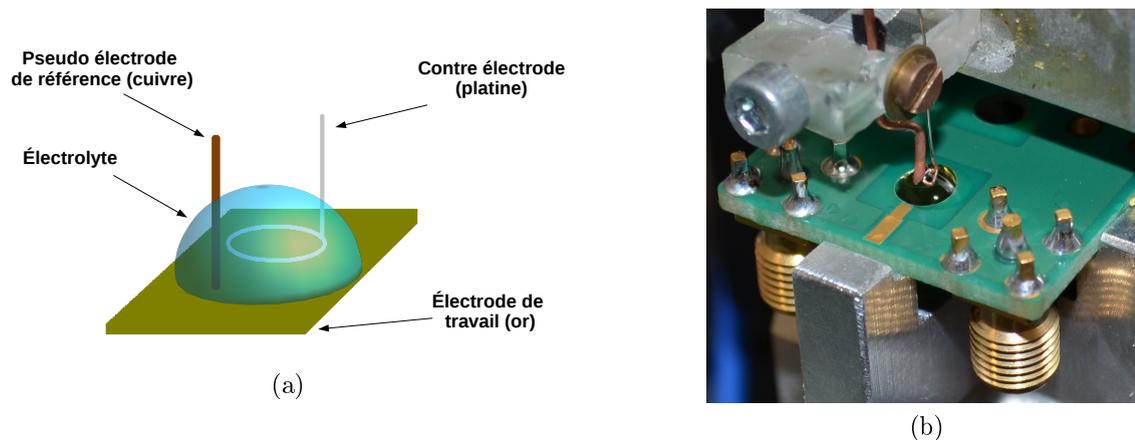


FIGURE 4.23 – schéma (a) et photo (b) des électrodes utilisées pour l'électrodéposition pour réaliser le dépôt de cuivre par électrolyse.

L'électrolyte utilisé se compose de sulfate de cuivre et d'acide nitrique dilués dans un volume d'eau :

$$10^{-2} \text{ M de } CuSO_4 \text{ et } 10^{-2} \text{ M de } H_2SO_4.$$

L'électrolyte permet de disposer d'une solution contenant des ions Cu^{2+} qui réagissent avec les électrons fournis par le potentiostat pour former des atomes de cuivre par l'équation (4.1). Ces atomes se forment sur l'électrode de travail qui correspond à la surface sensible du dispositif dont nous voulons déterminer la sensibilité gravimétrique. Afin de calculer cette sensibilité, nous devons d'une part connaître la masse déposée à la surface de notre résonateur et d'autre part mesurer le décalage en fréquence que produit un tel dépôt. Le potentiostat utilisé pour piloter la réaction électrochimique permet la mesure du courant de la réaction. Ainsi, nous pouvons déterminer la quantité d'atomes de cuivre générée par la réaction chimique par l'équation suivante :

$$m_{Cu} = \frac{M_{Cu} \times \Sigma i(t) \delta t}{96440 \times n_e} \quad (4.2)$$

où m_{Cu} est la masse de cuivre déposée (g), M_{Cu} est la masse molaire du cuivre (g/mol) et $\Sigma i(t) \delta t$ le nombre de charges transférées durant la réaction chimique. La charge d'une mole d'électrons est de 96440 C et le nombre d'électrons (n_e) transférés durant la réaction est donné par la formule (4.1). Le courant $i(t)$ est traduit en tension par le potentiostat donnant ainsi accès à un signal représentatif du courant de réaction (figure 4.24). Afin de déterminer la sensibilité gravimétrique, nous avons également besoin de connaître la surface sur laquelle le dépôt de cuivre est réalisé,

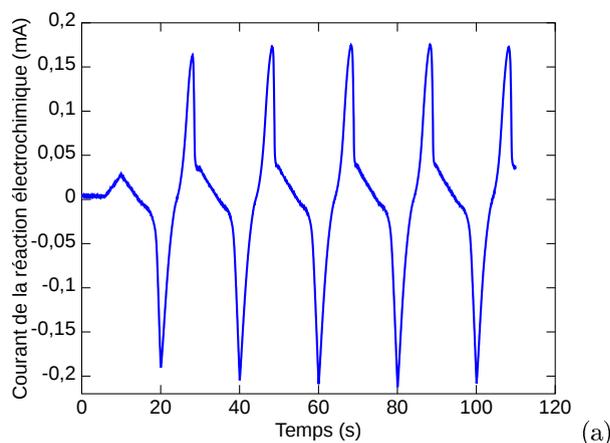


FIGURE 4.24 – Courant mesuré lors d’une électrodéposition de cuivre. Lorsque le courant est négatif, le cuivre se dépose. Le cuivre s’enlève de la surface lorsque que le courant est positif.

afin d’utiliser la formule de la sensibilité gravimétrique que nous rappelons ici :

$$S = \frac{\Delta f}{f_0} \times \frac{A}{\Delta m} \quad (4.3)$$

Nous fixons la valeur de la surface à celle représentée par l’ouverture dans le circuit imprimé qui donne accès à la surface sensible (figure 4.22 –b). En effet, la réaction chimique s’effectue sur toute la surface avec laquelle l’électrolyte est en contact. Le décalage en fréquence que provoque le dépôt de cuivre est mesuré soit par un analyseur de réseau, soit par l’électronique embarquée décrite en chapitre 3. Afin de réaliser le dépôt électrochimique de cuivre et avant le conditionnement du HBAR sur le circuit imprimé, une couche d’or doit être déposée sur la surface sensible. Cette couche permet la circulation des électrons afin que les atomes de cuivre s’accrochent sur la surface sensible. L’or est choisi comme électrode pour son caractère inoxydable et son absence de réactivité avec l’électrolyte, contrairement au chrome qui est toutefois utilisé comme couche d’accroche de l’or (le chrome n’est jamais en contact avec l’électrolyte).

4.3.2 Mesure de la sensibilité par analyseur de réseau

La mesure de sensibilité gravimétrique par électrochimie en utilisant un analyseur de réseau pour mesurer la réponse électrique du dispositif présente certains avantages et certains inconvénients. L’avantage principal de la méthode concerne la plage de fréquence sur laquelle nous pouvons sonder notre dispositif. En effet, l’analyseur utilisé lors de cette expérience peut effectuer un balayage de fréquence allant de 10 kHz à 5 GHz, gamme de fréquence largement plus élevée que celle de notre électronique embarquée. Un second avantage réside dans la possibilité d’enregistrer la

réponse électrique en réflexion ou en transmission. Cela permet de suivre l'évolution de la phase et de l'amplitude tout au long du dépôt.

4.3.3 Analyse de la mesure

Pour chaque bande de fréquence pré-sélectionnée, nous obtenons la réponse électrique en transmission de notre résonateur. En figure 4.25 sont représentées les amplitudes de ces réponses pour deux gammes de fréquence, l'une allant de 315 à 335 MHz (harmonique 3) et la seconde allant de 490 à 510 MHz (harmonique 5). Une troisième plage de fréquence est utilisée lors de la caractérisation de la sensibilité gravimétrique, de 80 à 100 MHz, correspondant au mode fondamental de la couche piézoélectrique seule.

Réponses électriques- en transmission.

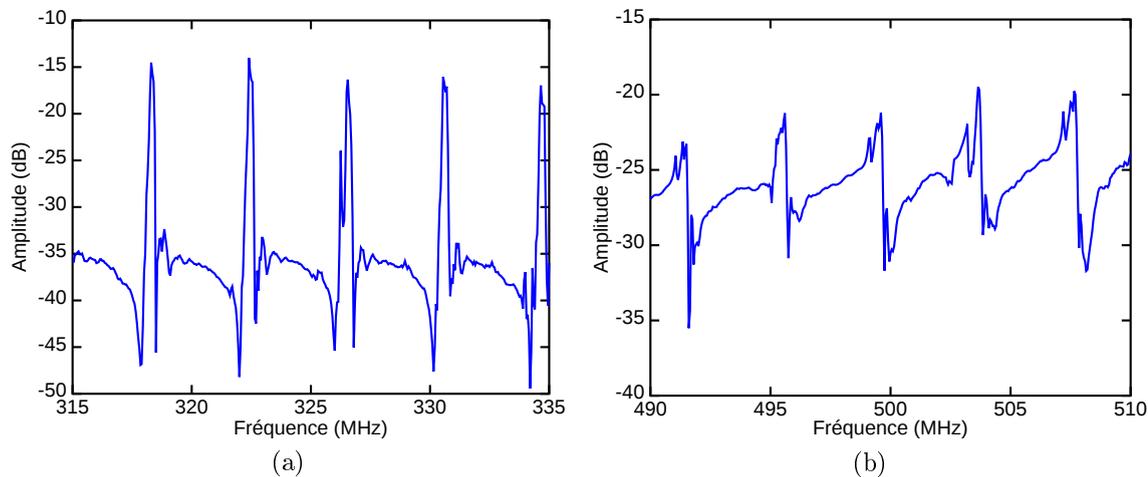


FIGURE 4.25 – Réponses électriques en transmission d'un résonateur HBAR pour deux plages de fréquences (315 - 335 MHz – a et 490 - 510 MHz – b). Ces deux plages sont analysées pendant le dépôt électrochimique.

Nous pouvons constater sur la figure 4.25 que cinq résonances sont mesurées pour chaque plage de fréquence. Afin de déterminer le décalage en fréquence de chaque résonance, nous suivons l'évolution du zéro de phase, au milieu de la bande du filtre constituée des réponses des modes couplés, à une fréquence donnée pendant la réaction chimique. À partir de cette variation de phase, nous calculons la variation de fréquence en se fondant sur la relation phase/fréquence que nous donne la réponse électrique de notre dispositif. Nous choisissons cette stratégie car le nombre de points définissant le signal d'amplitude n'est pas suffisant pour déterminer de façon pertinente la fréquence à laquelle se trouve le maximum. De plus, l'augmentation du nombre de points utilisés pour le balayage en fréquence allonge le temps de mesure. De fait, la bande passante du système en est réduite. Nous pouvons également faire le choix de ne suivre qu'une seule résonance et ainsi acquérir un nombre de points

nécessaire pour le suivi de la fréquence du maximum d'amplitude. Cependant, cette solution n'est pas en adéquation avec l'utilisation du HBAR, notre philosophie étant de suivre un maximum de résonances pour obtenir un maximum d'informations. En figure 4.26 (a et b) sont représentées les pentes de phase (en rouge) et la fréquence (point vert) à laquelle la phase est mesurée pour deux gammes de fréquence.

Réponses électriques en transmission.

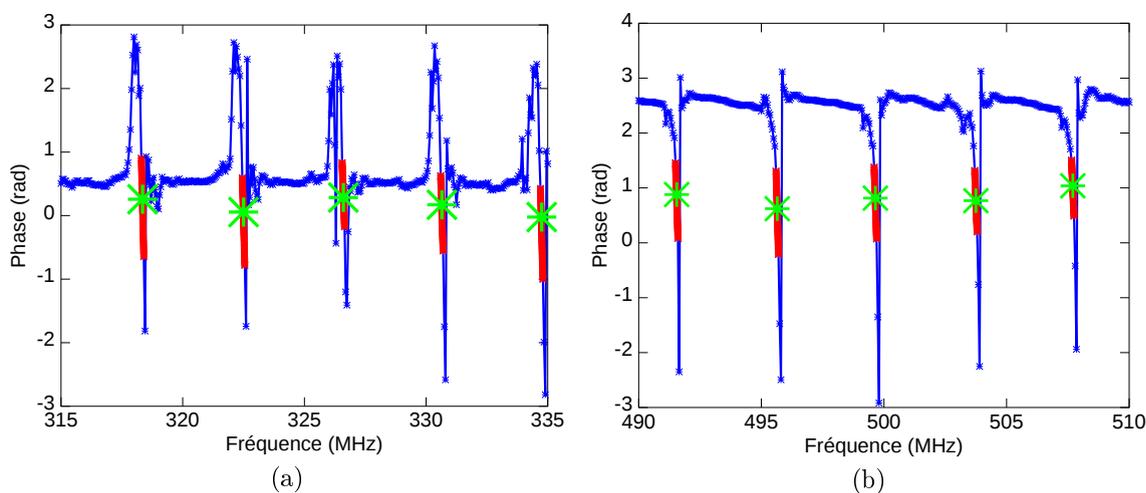


FIGURE 4.26 – Phase de la réponse électrique en transmission d'un résonateur HBAR pour deux plages de fréquence (315 - 335 MHz – a et 490 - 510 MHz – b). En rouge la zone linéaire de la phase utilisée pour effectuer la conversion de la valeur de phase enregistrée en une variation de fréquence. En vert, les fréquences sondées.

Nous enregistrons donc la valeur de la phase pour différentes fréquences en même temps que le dépôt de cuivre est réalisé. Afin de calculer la sensibilité gravimétrique, nous devons convertir les valeurs de phase en fréquence. En figure 4.27 sont représentées les variations relatives des différentes fréquences sondées tout au long de la réaction électrochimique.

Pour les différentes gammes de fréquence sondées, nous pouvons faire les analyses suivantes. Pour chaque fréquence d'une gamme, nous relevons des variations de fréquence différentes d'un mode à l'autre, ce qui est en accord avec les résultats obtenus lors des simulations. La sensibilité gravimétrique ainsi mesurée pour les trois gammes de fréquence sont rassemblées dans le tableau 4.4.

Les valeurs moyennes de sensibilité gravimétrique calculées pour chaque résonance nous montrent une différence de sensibilité au sein d'une même gamme. Cela est lié a priori à la différence de sensibilité entre les modes comme nous l'ont montré les simulations que nous avons présentées dans le chapitre 2. Cependant, les variations de sensibilité que nous visualisons ici sont beaucoup plus importantes en comparaison des résultats numériques. Ceci peut s'expliquer par la bande passante de mesure du système qui est d'environ 3 Hz. En effet, le nombre de balayage pendant le

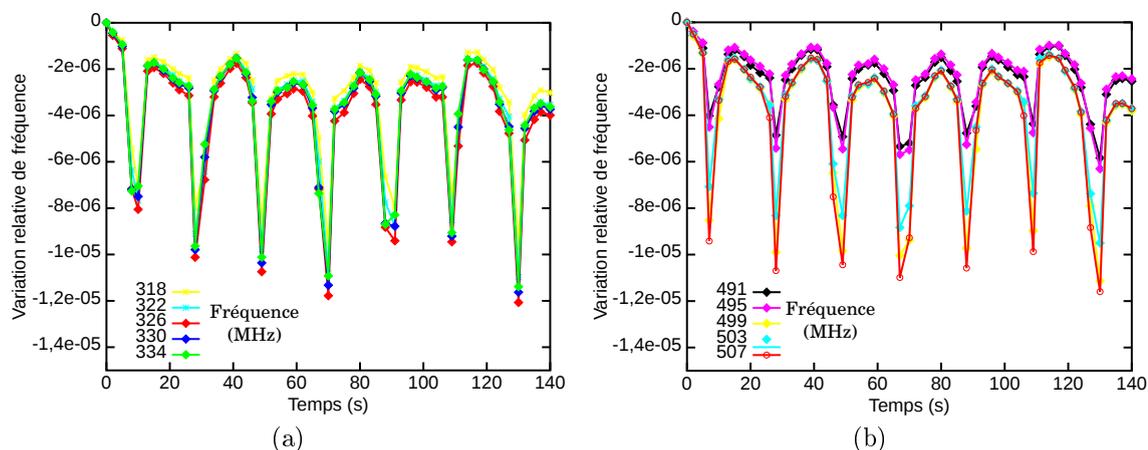


FIGURE 4.27 – Variation relative de fréquences pour deux plages de fréquence (315 - 335 MHz – a et 490 - 510 MHz – b) au cours de la réaction électrochimique.

TABLE 4.4 – Tableau regroupant les sensibilités gravimétriques moyennes mesurées pour 5 fréquences dans chaque gamme de mesure réalisée avec l'analyseur de réseau pour un résonateur HBAR à base de LiNbO_3 sur quartz.

gamme de fréquence (MHz)	80 – 100	315 – 335	490 – 510
sensibilité gravimétrique moyenne (cm^2/g)	11,0 – 8,3 – 7,2 – 8,4 – 7,8	5,3 – 6,0 – 6,8 – 6,5 – 6,4	5,4 – 5,9 – 10,8 – 9,1 – 11,7

dépôt est insuffisant pour définir avec précision la variation de fréquence au cours de l'expérience. La variation de fréquence déduite de la mesure varie du simple au double suivant le moment où celle-ci est effectuée par rapport à la séquence du dépôt électrochimique. Il devient vite évident que l'utilisation de l'analyseur de réseau avec une bande de mesure de 3 Hz (3 gammes de fréquence \times 1 Hz) n'est pas adapté à la mesure de décalage de fréquence pour une vitesse de variation telle qu'engendrée par la réaction électrochimique. Afin d'obtenir des mesures exploitables, il faut réduire le nombre de points par balayage de fréquence et diminuer le nombre de plages de fréquence sondées.

L'analyseur de réseau selon la modalité exploitée ici n'étant pas adapté à la mesure de la variation de fréquence au cours d'un dépôt électrochimique, nous avons utilisé l'électronique embarquée décrite au chapitre 3.

4.4 Caractérisation par électrochimie et électronique embarquée

L'utilisation de l'électronique embarquée permet de simplifier la procédure d'étalonnage puisqu'une seule électronique comporte l'outil de mesure de la phase et le

potentiostat utilisé pour piloter la réaction. Dans la suite de ce chapitre, nous présentons la mesure de la sensibilité gravimétrique d'un capteur à base d'ondes élastiques de surface afin de valider la procédure. Nous présentons ensuite les résultats obtenus pour la mesure de la sensibilité gravimétrique d'un résonateur HBAR.

Simplicité accrue de la procédure

Comme nous l'avons introduit, l'électronique embarquée que nous avons présentée au chapitre 3, est équipée d'un potentiostat. Ceci permet, avec le même microcontrôleur, la mesure de la réponse électrique du dispositif dont on veut déterminer la sensibilité gravimétrique et le pilotage de la réaction électrochimique ainsi que la mesure du courant de la réaction chimique. Le fait de n'utiliser qu'un microcontrôleur pour effectuer la caractérisation de la sensibilité gravimétrique permet une plus grande maîtrise de la synchronisation des données qu'avec des appareils partiellement synchronisés.

4.4.1 Sensibilité gravimétrique – SAW

Dans un premier temps, nous caractérisons la sensibilité gravimétrique d'un capteur à base d'ondes élastiques de surface, afin de qualifier la mesure réalisée à l'aide de l'électronique embarquée et du potentiostat. Les capteurs à base d'ondes de Love sont développées depuis plusieurs années au sein de notre laboratoire et ont été le sujet de différentes études concernant leur sensibilité gravimétrique [73, 108]. Ainsi nous pouvons valider notre méthode en comparant nos résultats.

En figure 4.28 est présenté la réponse électrique d'un tel capteur fonctionnant aux alentours de 125 MHz.

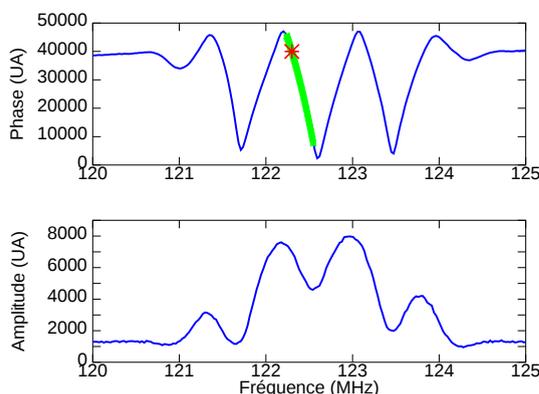


FIGURE 4.28 – Réponse électrique en transmission acquise par l'électronique embarquée d'un capteur à base d'ondes élastiques de surface, phase (a) et amplitude (b) en fonction de la fréquence d'excitation. En rouge, la fréquence de fonctionnement et en vert la zone utilisée pour la conversion phase \rightarrow fréquence.

Sur cette même figure la fréquence à laquelle le dispositif est sondée lors du dépôt de cuivre est représentée par le point rouge. La partie verte de la courbe représente la pente de la phase utilisée pour convertir les données brutes de phase acquises en fréquence. Une fois la fréquence de fonctionnement sélectionnée, le dépôt électrochimique est réalisé. Au cours de ce dépôt, le courant ainsi que la phase du dispositif sont mesurés. Comme nous pouvons le constater sur la figure 4.29 (a), des bornes doivent être définies pour effectuer la somme des différentes valeurs de courant afin de déterminer la masse de cuivre (4.2) déposée à la surface du dispositif. Nous effectuons ce calcul sur la partie négative du courant, correspondant au dépôt de cuivre (réduction). La partie positive du courant correspondant à l'oxydation du cuivre. Nous devons également définir les bornes servant à la détermination du décalage de fréquence induit par le dépôt (Figure 4.29 – b) . Pour cela nous reprenons les mêmes abscisses que nous avons utilisés pour définir les bornes de la somme du courant. Ensuite, nous effectuons une moyenne de dix points afin de définir le niveau de base de la phase avant dépôt (rouge) et la valeur de phase après dépôt (vert).

Courant de la réaction électrochimique et variation de fréquence.

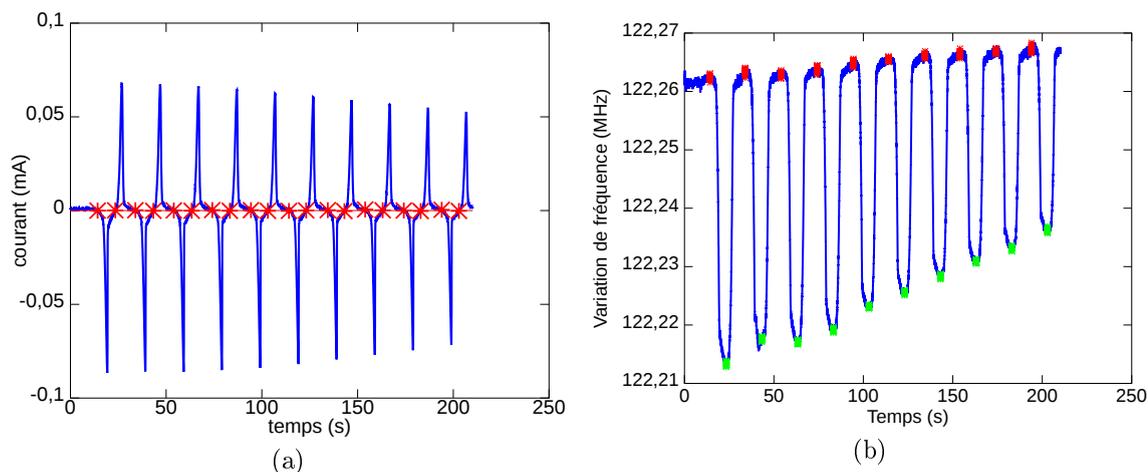


FIGURE 4.29 – (a) Évolution du courant de réaction électrochimique en bleu et en rouge les bornes utilisées pour effectuer la somme du courant (4.2). (b) Variation de fréquence en bleu au cours du dépôt de cuivre. Les bornes supérieures (rouge) et inférieures (vert) sont utilisées pour le calcul du décalage en fréquence (4.3) .

Notons que le rendement du dépôt dérive avec le temps, induisant une masse déposée diminuant avec le temps. En effet, nous pouvons constater sur la courbe de variation de courant (figure 4.29 – a), que ce dernier diminue au cours du temps. Le dernier cycle d'oxydo-réduction, se situant à 200 secondes, présente une amplitude de courant plus faible que le premier cycle se situant à 20 secondes. Ceci a pour conséquence la diminution de la variation de fréquence comme nous pouvons le constater en figure 4.29 (b). Ainsi nous pouvons déterminer la sensibilité gravi-

métrique du dispositif pour différentes masses déposées sur la surface sensible de ce dernier.

Le calcul de la masse déposée et du décalage en fréquence permet de déduire une sensibilité gravimétrique de $180 \text{ cm}^2/\text{g} \pm 20$. Cette valeur est en adéquation avec la littérature sur le sujet. Les sources d'erreurs sur la mesure de la sensibilité sont diverses. Une d'entre elles provient de la mesure du courant, généralement bruitée et ne permettant pas une détermination précise de la masse déposée. Cela dit, la précision atteinte est suffisante pour une approximation de la sensibilité gravimétrique. Une deuxième limitation provient du bruit sur la mesure de phase, effectuée avec l'étage standard que nous avons décrit au sein du chapitre 3. Nous avons fait le choix de ne pas utiliser l'étage « faible bruit » pour garantir la bande passante nécessaire à la mesure et ainsi suivre l'évolution de la phase sur toute la gamme de mesure. Cependant, cette large bande passante, induit des perturbations de la mesure dues à l'environnement de travail et au bruit engendré par l'électronique elle-même.

4.4.2 Sensibilité gravimétrique – HBAR

Étalonnage mono-fréquentielle de la sensibilité gravimétrique

La mesure de la sensibilité gravimétrique sur un capteur SAW nous a permis de mettre en avant les limitations liées à la précision de la mesure du courant. Afin d'améliorer cette dernière, nous avons adapté un étage de mise en forme des signaux plus précis sur le potentiostat. Suite à cela, nous avons caractérisé la sensibilité gravimétrique d'un résonateur HBAR en utilisant l'électronique embarquée.

La caractérisation est réalisée pour une fréquence d'interrogation choisie arbitrairement de 326,5 MHz. En figure 4.30 la réponse électrique en transmission d'un tel capteur obtenue avec l'électronique embarquée est représentée. Nous présentons également sur cette figure la zone utilisée pour la conversion des données de phase en fréquence ainsi que la fréquence de fonctionnement sélectionnée. Notons que cette fréquence est choisie manuellement. Comme nous pouvons le voir en figure 4.30 (b), elle se situe en milieu d'une pente de phase, nécessaire à la conversion des données. Notons également que l'électronique permet de mesurer la réponse électrique du résonateur sur une bande spectrale plus ou moins large.

Une fois la fréquence sélectionnée, la procédure d'étalonnage est initiée. Nous faisons en sorte de ne pas toujours effectuer le même dépôt de cuivre afin d'avoir différentes masses déposées. Ainsi, après 28 séquences de 8 dépôts chacune, nous obtenons une masse déposée s'étendant de 0,8 à 2 μg , représentée en figure 4.31 (a). La figure 4.31 (b) représente la sensibilité gravimétrique calculée pour chaque dépôt de cuivre réalisé.

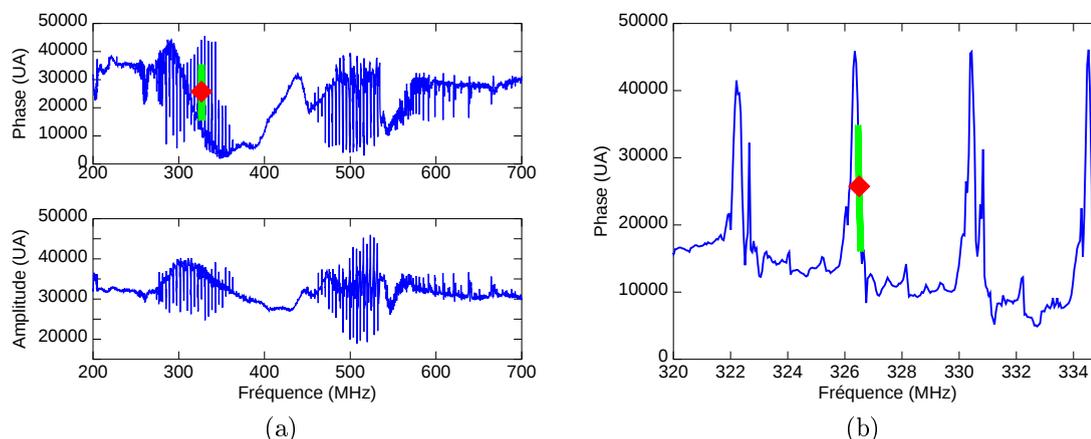


FIGURE 4.30 – Réponse électrique large bande (a) en phase (haut) et en amplitude (bas) ainsi qu'en bande étroite (b – en phase seulement) d'un HBAR mesuré avec l'électronique embarquée pour le choix de la fréquence sondée lors de l'électrodéposition. En vert la zone utilisée pour la conversion des données de phase en fréquence et en rouge la fréquence à laquelle le dispositif est sondé.

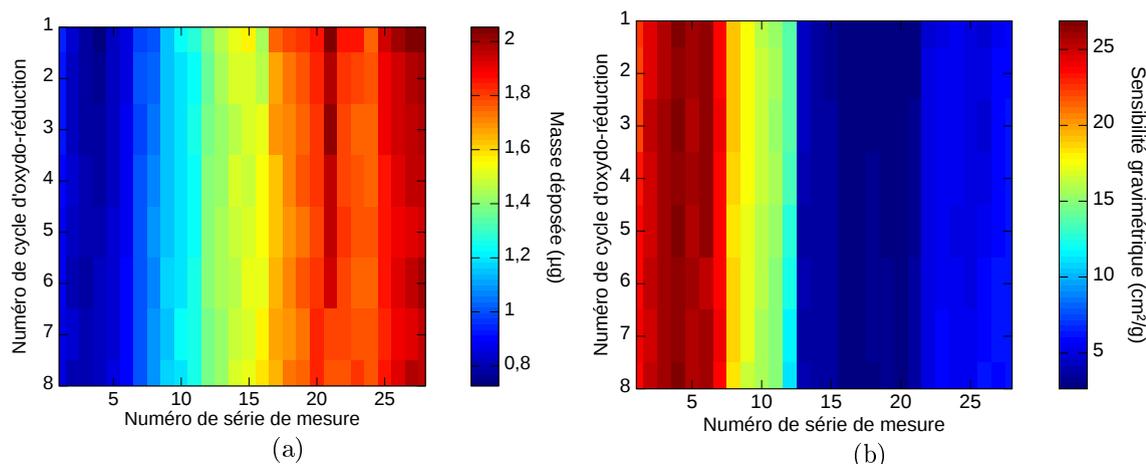


FIGURE 4.31 – (a) analyse des mesures effectuées avec le résonateur HBAR (masses déposées). (b) sensibilité gravimétrique mesurée (b) en fonction de la série de mesure (abscisses) et en fonction du dépôt (ordonnées).

Nous constatons que la sensibilité gravimétrique est plus élevée lorsque la masse déposée est la plus faible. Inversement, la sensibilité est la plus faible lorsque la masse déposée est la plus élevée. Ce comportement est identique à celui mis en évidence par nos simulations présentées au chapitre 2.

Nous pouvons constater en figure 4.32 que la sensibilité mesurée pour de faibles épaisseurs de cuivre est très éloignée des valeurs calculées avec l'outil de simulation. Cependant, pour des épaisseurs plus élevées, au-delà de $1 \mu\text{m}$, les sensibilités semblent concorder. Nous aurions pu nous attendre au phénomène inverse, c'est-à-dire une sensibilité semblable pour les deux méthodes à de faibles épaisseurs. En

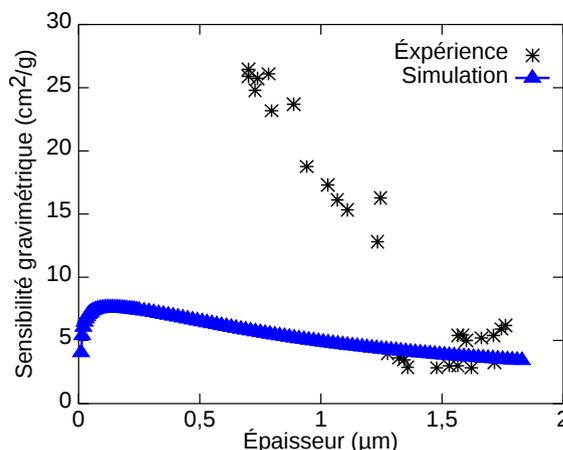


FIGURE 4.32 – Comparaison des sensibilités gravimétriques calculées avec l’outil de simulation *sensibilite* et mesurées par électrochimie.

effet, le dépôt de cuivre par électrochimie ne produit pas une couche homogène d’atomes. Cette réaction produit généralement une couche d’un seul atome d’épaisseur et ensuite des îlots d’atomes. Cela nous permet donc de supposer que pour de très faibles masses déposées, la couche obtenue est proche d’une couche homogène, et donc représentative des couches homogènes considérées pour les simulations. La présence de l’électrolyte semble avoir un impact non négligeable sur la sensibilité gravimétrique contrairement à ce que nous avons pu déduire des calculs. De plus, le profil des couches déposées par électrochimie est difficile à modéliser. Malgré sa simplicité apparente et sa réversibilité, la méthode d’électrochimie mise en œuvre ici ne nous permet pas une validation robuste de nos résultats théoriques. Il nous faut donc revisiter l’approche pour en améliorer la fiabilité.

Calibration multi-fréquentielle de la sensibilité gravimétrique

Le programme de l’électronique a été modifié afin de sonder plusieurs fréquences d’un même dispositif. Cette nouvelle fonctionnalité permet de mesurer la sensibilité gravimétrique de plusieurs modes en une seule fois. Nous allons présenter ici les résultats obtenus avec un même HBAR pour une première gamme de fréquence allant de 70 à 190 MHz et pour une deuxième gamme de fréquence allant de 250 à 650 MHz. En figure 4.33 sont représentées les réponses électriques de ce résonateur pour les deux plages de fréquence considérées.

Une nouvelle fois, le choix des fréquences sondées est fait manuellement. Nous choisissons des fréquences espacées le long du spectre. Quatre fréquences sont donc arbitrairement sélectionnées pour chaque série de cycle d’électrodéposition. Notons que les fréquences sont sondées successivement. Entre chaque fréquence, nous effectuons une mesure de courant de réaction. Nous avons donc quatre fois moins de point

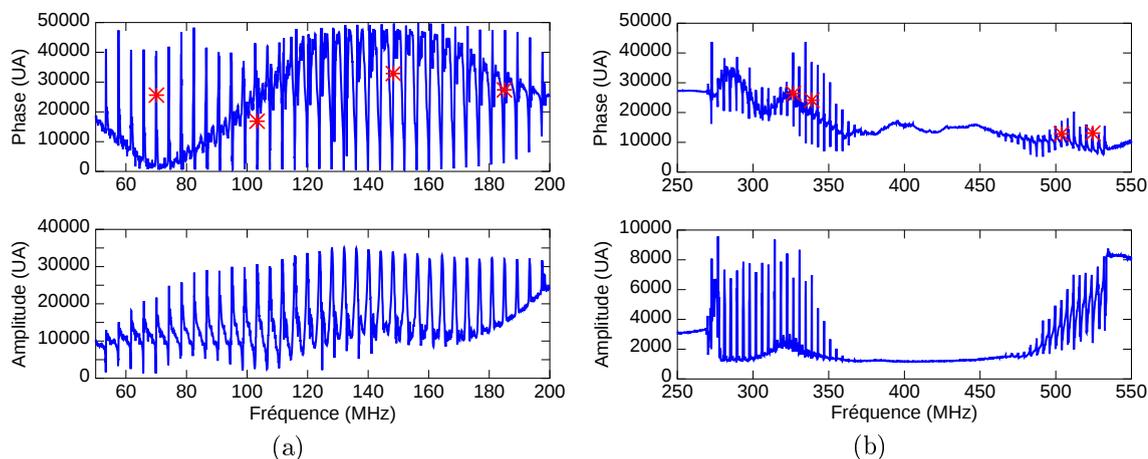


FIGURE 4.33 – Caractérisation électrique d'un même HBAR pour deux gammes de fréquence obtenues avec l'électronique embarquée (a) de 70 à 190 MHz et (b) de 250 à 550 MHz.

pour définir la phase pour chaque fréquence qu'en mode mono-fréquentiel. Cependant, le nombre de points reste suffisant pour la détermination précise du décalage en fréquence comme nous pouvons le voir en figure 4.34 (a et b). Sur cette figure est représentée les variations relatives de fréquence pour les deux gammes de fréquence au cours de deux séries de cycle d'électrodéposition.

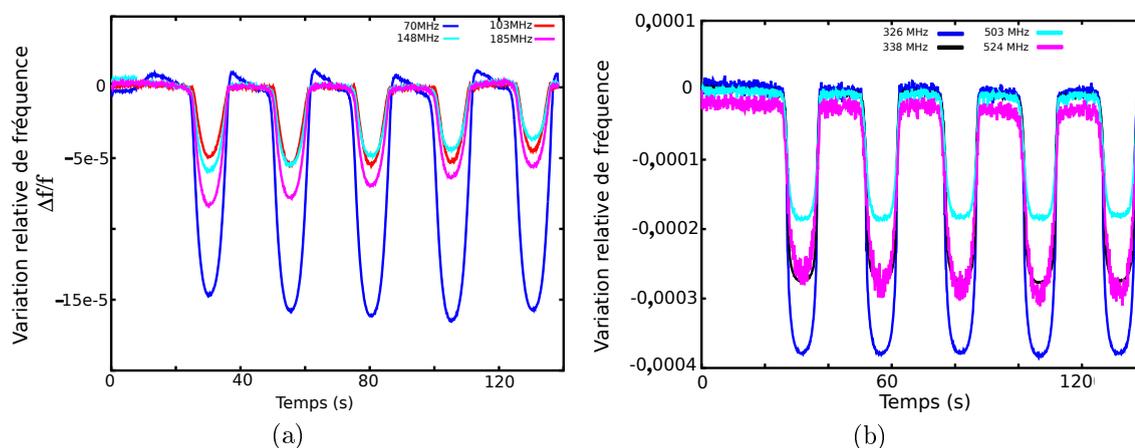


FIGURE 4.34 – Variations relatives de fréquences obtenue lors d'une série d'électrodéposition pour la gamme allant de 70 à 190 MHz (a) et pour la gamme allant de 250 à 550 MHz.

Nous avons vu précédemment et tout au long du chapitre 2 que la sensibilité dépend de la masse et de l'épaisseur de la couche adsorbée (déposée dans le cas présent). Il est donc impossible de comparer les sensibilités obtenues pour deux séries différentes. Cependant, cette méthode permet de comparer quatre fréquences lors d'un même dépôt, nous permettant ainsi de comparer les sensibilités sachant qu'elles sont mesurées exactement dans les mêmes conditions.

TABLE 4.5 – Sensibilité gravimétrique mesurée par électrochimie en utilisant l'électronique embarquée d'un même HBAR (LiNbO_3 /quartz) pour deux gammes de fréquence.

Plage 1		Plage 2	
Masse moyenne déposée : 1,74 μg		Masse moyenne déposée : 2,12 μg	
Fréquence (MHz)	Sensibilité gravimétrique (cm^2/g)	Fréquence (MHz)	Sensibilité gravimétrique (cm^2/g)
70	7,6	326	13,1
103	2,2	338	9,7
148	2,2	503	6,6
185	3,6	524	9,7

Nous regroupons les valeurs de sensibilité gravimétrique mesurées au cours de ces deux expériences dans le tableau 4.5.

Nous constatons que les sensibilités de la première gamme sont très proches les unes des autres en excluant la sensibilité du mode à 70 MHz. Nous sommes tentés d'en déduire que les trois autres résonances ont le même comportement vis-à-vis du cuivre déposé. Les sensibilités mesurées pour la deuxième gamme de fréquence sont globalement plus élevées que pour la première gamme, près du triple pour certain mode. Cette différence est difficilement expliquable par la différence d'épaisseur de cuivre déposée. En effet, pour la première expérience (gamme 1) la sensibilité gravimétrique est mesurée pour une épaisseur de 15 nm environ, alors que pour la deuxième expérience cette épaisseur est de l'ordre de 18 nm. Ce faible écart ne peut expliquer la différence de sensibilité que l'on remarque ici entre les deux gammes de fréquence analysées. La présence d'eau pourrait quant à elle être l'une des explication affectant d'autant plus la réponse d'un résonateur que la fréquence est élevée comme nous l'avons établi dans le chapitre 1.

4.5 Conclusion

Nous venons de présenter trois méthodes de caractérisation de sensibilité gravimétrique. La première est réalisée en salle blanche et permet de caractériser la sensibilité des ondes de polarisation longitudinale car elle se déroule dans un environnement sec. Cette méthode a l'avantage de produire des couches déposées homogènes dont l'épaisseur peut être mesurée précisément à l'aide d'un profilomètre. L'utilisation d'un testeur sous pointe RF automatique permet a priori la caractérisation d'un wafer complet de résonateurs HBAR. L'utilisation de l'électronique embarquée permet une mesure du décalage en fréquence adaptée à la cinétique d'une réaction électrochimique. Cependant, les résultats obtenus ne sont pas en accord avec les simulations en termes de valeurs absolue. L'étalonnage de la sensibilité électrochimique par élec-

trodéposition nous a permis de valider son comportement générale en fonction de l'épaisseur de cuivre vis-à-vis des résultats de simulations. Afin d'éviter la non homogénéité de la couche de cuivre, un dépôt d'argent peut être envisagé. En effet, la réaction $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$ permet d'obtenir une couche adsorbée homogène. Ceci permettrait de lever les incertitudes liées à la qualité du dépôt.

Chapitre 5

Mise en œuvre pratique : détection de grandeurs chimiques en phase gazeuse

Dans ce chapitre, nous décrivons les différentes applications pour lesquelles l'électronique développée pendant cette thèse est utilisée. La majorité de ces applications est fondée sur l'utilisation de capteurs à base d'ondes élastiques de surface pour la détection de molécules spécifiques. Nous décrivons également un dernier développement effectué sur l'électronique de mesure permettant de sonder huit capteurs à base d'ondes élastiques de surface à une fréquence chacun. Cette évolution permet également de sonder deux capteurs à quatre fréquences différentes : Ceci nous permet également d'exploiter plusieurs modes d'un capteur à ondes de volume à harmonique élevé (HBAR).

Nous développons les différentes applications de détection directe de molécules par l'utilisation de capteurs à ondes élastiques de surface et l'utilisation de l'électronique de mesure que nous avons développée. La première application décrite dans cette section est une mesure de vide. La qualité d'un vide peut être qualifiée par la non présence de molécules qui s'apparente à une détection générique et absolue de molécules. Deux autres applications sont également présentées. L'une concernant la détection d'explosif en phase gazeuse (cadre de cette thèse), application qui s'inscrit dans le cadre du projet ROHLEX, dans lequel il est question de développer des capteurs à base de résonateurs HBAR (voir chapitre 4).

La dernière application présentée dans ce chapitre porte sur la détection de pathogène dans les produits laitiers à l'aide de capteur à base d'ondes élastiques de surface. L'électronique embarquée développée tout au long de nos travaux sera utilisée pour sonder ces capteurs.

5.1 Jauge type « Pirani » à base de lignes à retard SAW

Le projet PASCAL est financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). Ce projet regroupe différentes entités, telles que le Commissariat à l'Énergie Atomique LETI de Grenoble pour la réalisation des dispositifs à ondes de surface, le LMPIA de Nancy pour la mise en œuvre du concept de la mesure, l'entreprise SENSEOR pour le développement de l'électronique de mesure et la mise en œuvre du système et l'entreprise ALCATEL VACUUM TECHNOLOGY France utilisateur final de la jauge permettant une mesure de basse pression (entre 1 et 10^{-6} mBar). Le capteur retenu pour une telle mesure est à base d'ondes élastiques de surface, généralement utilisées pour des mesures hautes pressions utilisant des technologies de déformation de membranes. Cette technologie est intéressante par la capacité d'une interrogation sans fil ainsi que par la dérive thermique du LiNbO_3 utilisée pour générer les ondes élastiques qui permet une mesure très précise de la température, principe de base de la jauge Pirani [109, 110]. L'utilisation finale de ce système est la mesure indirecte de la pression dans une enceinte à vide du type bâti de dépôt. La mesure via une jauge Pirani est réalisée ainsi :

- la tension aux bornes de la sonde est ajustée pour y maintenir un courant constant,
- la chaleur dissipée est fonction de la résistance, du courant et de la pression,
- la tension appliquée est image de la pression ambiante.

La consigne en tension est alors l'information qui permet de déterminer la pression ambiante.

Les dispositifs réalisés au cours du projet Pascal exploitent le même principe que la sonde Pirani. Au lieu d'exploiter un fil, nous utilisons des ondes élastiques de surface afin d'obtenir l'information de température nécessaire à la détermination de la pression. Le principe de fonctionnement est alors le même mis à part quelques détails :

- un courant chauffe le dispositif,
- le courant est asservi sur la mesure de phase,
- la commande en courant est image de la pression ambiante.

5.1.1 Réalisation du capteur

Le capteur est une ligne à retard fonctionnant aux alentours de 433 MHz. Cette ligne à retard est entourée d'une thermistance afin de chauffer le capteur pour asservir la phase de la réponse de la ligne à retard afin d'obtenir l'information de pression. En figure 5.1 est représenté le dispositif à ondes élastiques de surface pour la mesure

de pression. Nous pouvons remarquer la présence de la thermistance tout autour du capteur.

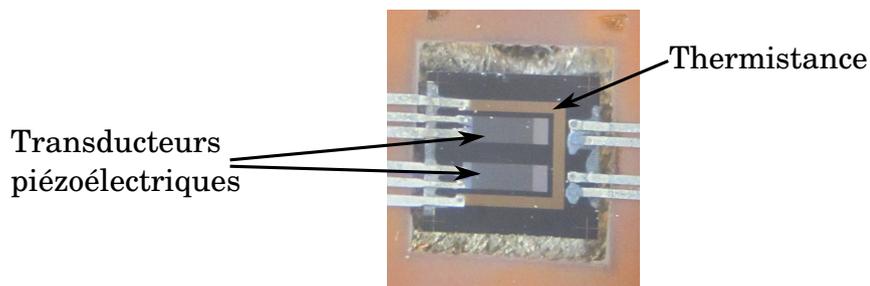


FIGURE 5.1 – Photo représentant la ligne à retard à ondes élastiques de surface utilisée comme jauge Pirani pour le projet PASCAL.

La réponse électrique d'un tel capteur est représentée en figure 5.2. Afin d'obtenir une telle réponse à cette fréquence, nous utilisons une électronique munie d'une boucle à verrouillage de phase afin de multiplier par 4 la fréquence synthétisée par notre DDS, se situant aux alentours de 125 MHz.

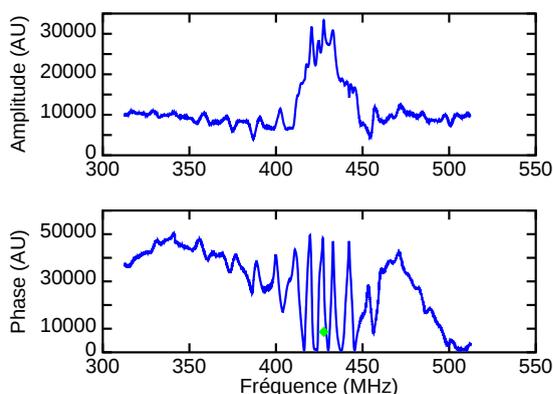


FIGURE 5.2 – Réponse électrique en transmission réalisée avec l'électronique embarquée d'une ligne à retard à ondes élastiques de surface utilisée lors du projet PASCAL.

La source de courant que nous utilisons afin de chauffer le dispositif doit présenter une stabilité suffisante permettant d'obtenir une température stable de notre ligne à retard. Pour cela nous utilisons une source de courant utilisée pour piloter des diodes lasers utilisées dans les horloges optiques [111]. La source de courant est pilotée par une tension provenant d'un convertisseur numérique analogique du microcontrôleur de l'électronique. Nous pouvons ainsi asservir aisément le courant en fonction de la dérive en fréquence que l'on obtient en mesurant la phase de la réponse électrique de notre capteur. En figure 5.3 est représentée la variation de la phase du capteur suite à la variation de l'intensité du courant et donc de la température du dispositif.

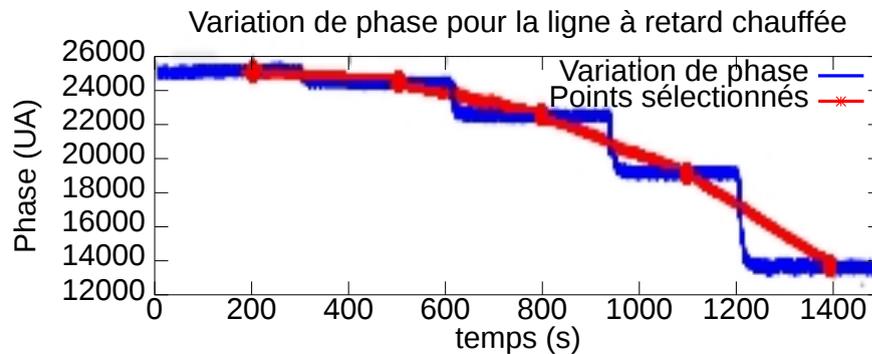


FIGURE 5.3 – Variation de la valeur de la phase de la ligne à retard suite à une variation du courant traversant la thermistance. Mesure réalisée avec l'électronique embarquée.

Comme nous pouvons le constater en figure 5.4, le conditionnement des capteurs sur circuit imprimé peut se présenter sous deux formes. En (a), nous avons les deux capteurs proches l'un de l'autre et en (b) une seconde configuration où les deux capteurs sont plus éloignés. Afin de déterminer le circuit imprimé le plus favorable à l'application visée, nous étudions le transfert de chaleur entre les deux puces lorsqu'une seule est chauffée.

La configuration idéale permettrait d'obtenir un phase invariante pour la ligne à retard servant de référence (non chauffée), pendant que la seconde ligne à retard présente une phase fonction de la température qui lui est appliquée.

Les tests de chauffe sont réalisés à l'air ambiant sans un environnement non spécifique. Le fait de se placer à l'air ambiant augmente la vitesse de dissipation de chaleur et n'est pas représentatif de ce que peut donner cette expérience sous vide. Cependant, cette expérience est suffisante afin de déterminer l'influence de la distance entre les deux lignes à retard sur la variation de phase de la référence et de la mesure.

Considérant une variation de fréquence des lignes à retard de $80 \text{ ppm}/^\circ\text{K}$, et connaissant la relation phase/fréquence suite au balayage de fréquence, nous pouvons déterminer les températures de chaque ligne à retard lors de l'expérience présentée ici. Lors de la première expérience (figure 5.4 – c), la ligne à retard de mesure (bas) subit une variation de température de 76°K , correspondant à une variation de phase en bit de 42000. La ligne à retard de référence subit une variation de température de $14,4^\circ\text{K}$ (pour une variation de phase de 8000 bits). Nous obtenons 20% de la variation de température sur la ligne à retard de mesure qui est transmise à la ligne à retard de référence pour la première structure testée (figure 5.4 – a).

Le second circuit imprimé (figure 5.4 – b), présente un transfert de chaleur moins important d'une ligne à retard à l'autre. La puce de mesure subit une variation de

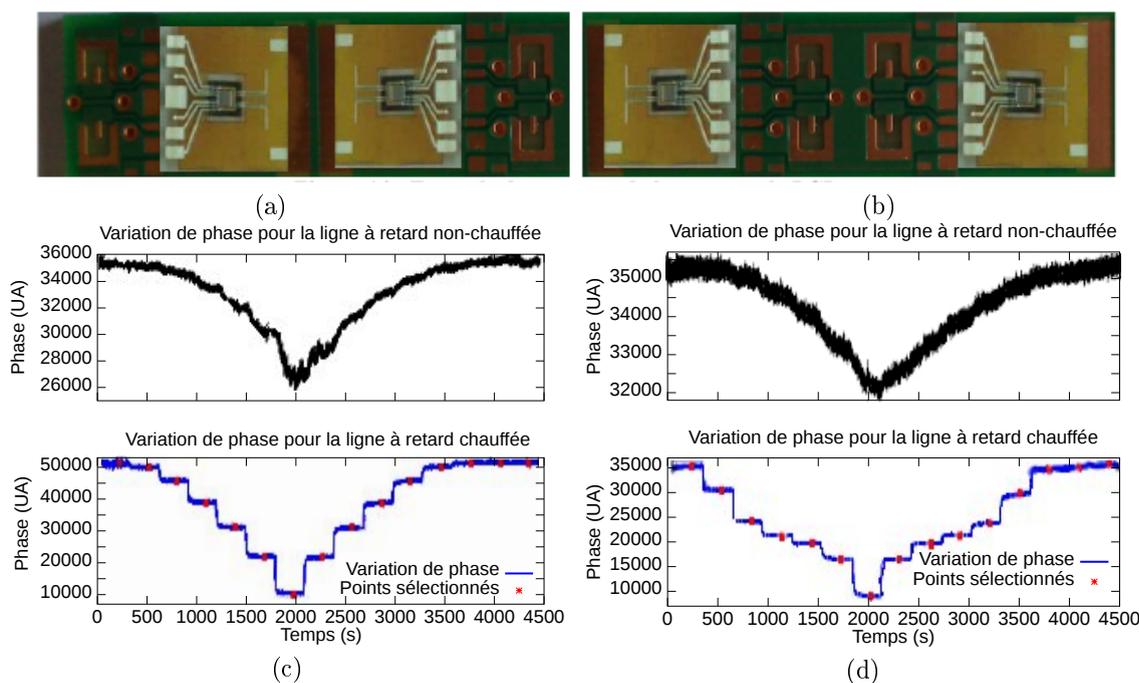


FIGURE 5.4 – Photo représentant le conditionnement des lignes à retard sur circuit imprimé (a et b). Variation de phase des deux lignes à retard conditionnées (c et d) lors de la chauffe d’une seule d’entre elles pour les deux configurations de conditionnement. En noir la phase du capteur servant de référence et en bleu la variation de phase de la puce chauffée.

température de 45°K induisant une chauffe de $4,8^{\circ}\text{K}$ de la puce de référence (figure 5.4 – d), soit un transfert de 10% environ de la chaleur. Comme nous pouvons nous y attendre, la seconde configuration du circuit imprimé propose un transfert moins important de chaleur entre les deux puces. Cependant, les conditions (dans l’air) de tests étant plus favorable à la dissipation de la chaleur, le transfert de chaleur de 10% est sans doute bien inférieur à ce que l’on obtiendrait dans une enceinte sous vide.

La mesure différentielle du vide réalisée avec les deux lignes à retard aura une incertitude de mesure d’au moins 10% si l’on utilise le second type de circuit imprimé.

5.1.2 Conclusions

La souplesse de l’électronique embarquée que nous avons développée tout au long de ces travaux nous permet de l’utiliser dans une configuration pour laquelle elle n’est pas prévue. Le fonctionnement de l’asservissement de l’intensité du courant par rapport à la variation de phase a permis de valider le principe de mesure. Toutefois, compte tenu des dimensions des puces utilisées pour cette expérience, les constantes de temps de la mesure se sont révélées incompatibles avec le cahier des charges fixé dans ce projet. Quoiqu’il en soit, nous avons démontré que notre élec-

tronique était adaptable à une telle problématique et si par une extension de l'étude, il était possible d'exploiter des capteurs de plus petites dimensions fonctionnant aux mêmes fréquences, nous pourrions satisfaire la demande de ce projet (constante de temps de l'ordre de la seconde, largement supérieure au temps de rafraîchissement de notre mesure). On notera au passage que nos capteurs HBAR, dont la dérive thermique peut être parfaitement conditionnée par conception, constitueraient de parfaits candidats pour ces jauges, avec des dimensions réduites d'un facteur 10 à 20.

5.2 Projet ROHLEX

Nous allons maintenant aborder le projet ROHLEX pour lequel les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés.

Le but de ce projet est de réaliser un système complet permettant la détection d'explosifs en phase gazeuse. Quatre entités sont impliquées dans ce projet : la direction général de l'armement (DGA), prescripteur et financeur du projet, l'entreprise SENSEOR, qui doit réaliser le système de mesure et maître d'œuvre du projet, l'institut FEMTO-ST et plus particulièrement l'équipe COSYMA du département temps-fréquence, dont le travail est de concevoir, simuler et fabriquer les transducteurs qui seront utilisés et enfin le laboratoire IBCP chargé quant à lui de réaliser la couche sensible qui sera déposée à la surface des transducteurs pour permettre la détection des espèces chimiques ciblées.

Les transducteurs utilisés dans ce projet sont des résonateurs HBAR. Le choix de ce type de résonateur est motivé par la montée en fréquence, qui permettrait une amélioration conséquente de la dynamique de mesure avec si possible un amélioration de sensibilité gravimétrique liée à des structures plus fines que celles utilisées pour les QCM classiques et vis-à-vis de la ligne à retard à base d'ondes élastiques de surface. Les différentes raisons de ce choix ont déjà été citées au premier chapitre de ce manuscrit. L'électronique de mesure développée tout au long de ce projet est présentée dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

Les polymères utilisés pour réaliser la couche sensible et sélective sont fabriqués par un partenaire dont le laboratoire (initialement l'IBCP, devenu depuis le Laboratoire des Matériaux et interfaces (LMI)) est spécialisé dans la synthèse de molécules spécifiques à forte réactivité chimique. Ces polymères sont des calixarènes, molécules composées de chaînes carbonées associées de façon spécifiques pour former une structure particulièrement favorable à la détection visée ici. La structure d'un tel polymère [112, 113] se présente sous la forme d'un panier, permettant ainsi la capture des molécules à détecter. La sélectivité est réalisée par la taille des molécules,

une molécule plus grande que le « panier » ne pouvant pas entrer à l'intérieur.

Les polymères sont dissous dans une solution de chloroforme de concentration de l'ordre de 3,9 mg/ml. La fonctionnalisation de la surface des transducteurs est réalisée par le dépôt d'une goutte de solution contenant les polymères. Le volume déposé est d'environ 1 ml, correspondant à un dépôt de 3,9 mg de calixarènes à la surface des transducteurs.

Une fois le projet bien avancé, le système complet est utilisé pour réaliser des tests, d'une part au LMI, où les couches sensibles à base de calixarènes sont réalisées, d'autres part au sein du laboratoire technique de la DGA à Bourges afin de tester les couches sensibles avec des explosifs.

5.2.1 Applications : tests préliminaires au LMI

Nous avons réalisé des tests préliminaires au laboratoire LMI sur des capteurs à base d'ondes élastiques de surface et des capteurs à base de résonateurs HBAR. Ces derniers sont composés d'une couche piézoélectrique en LiNbO_3 coupe (YXl)/163° et d'un substrat en quartz de coupe (YXl)/32°. L'épaisseur de la couche excitatrice est d'environ 15 μm et celle du substrat d'environ 500 μm . Ces résonateurs ne disposent pas d'optimisation particulière pour leur sensibilité gravimétrique. La surface fonctionnalisée est celle se situant à l'opposée des électrodes. Les résultats présentés ici sont obtenus avec le même résonateur HBAR dont la fonctionnalisation reste identique tout au long des tests.

Ces tests nous ont permis, au cours du projet ROHLEX, de comparer les réponses des différents capteurs lors de l'adsorption d'acétone sur la surface sensible grâce aux couches sensibles composées de calixarènes. Chaque type de capteurs testés sont fonctionnalisés avec la même couche et sont entreposés dans la même enceinte. Les expériences sont réalisées avec le montage représenté en figure 5.5 suivant la procédure suivante :

- étape 1 : faire le vide et sélectionner la fréquence de fonctionnement des dispositifs.
- étape 2 : début de l'acquisition de la valeur de phase à fréquence fixe.
- étape 3 : fermeture du circuit de la pompe à vide et ouverture du circuit acétone.
- étape 4 : attente du décalage en fréquence des capteurs.
- étape 5 : fermeture du circuit acétone et ouverture du circuit de pompe à vide et pompage.
- étape 6 : attente de la desorption des molécules d'acétone puis retour à l'étape 3 pour un nouveau cycle.
- étape 7 : fermeture du circuit de pompe à vide et d'acétone, puis remise à l'air.

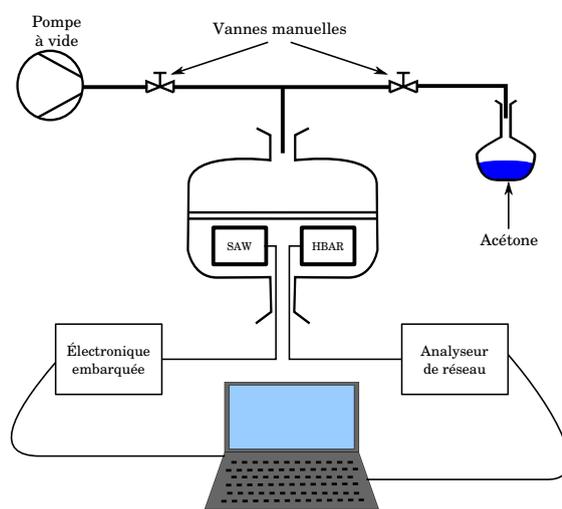


FIGURE 5.5 – Schéma représentant le montage des expériences réalisées au sein de LMI.

Ces expériences nous ont permis de mettre en avant la capacité des polymères utilisés pour la détection de l'acétone. Nous avons également pu mettre en avant lors de ces essais que les résonateurs HBAR tels que réalisés, sans optimisation particulière pour la détection visée, sont très peu sensibles par rapport aux lignes à retard SAW optimisées en sensibilité après plus de vingt ans d'étude sur le sujet. À titre d'exemple, nous avons représenté en figure 5.6 les variations relatives de fréquence d'une ligne à retard à ondes élastiques de surface (ondes de Love) et d'un résonateur HBAR (a) pendant un test. Lors de ce même test, un analyseur de réseau est utilisé afin de sonder plusieurs fréquences (120 et 160 MHz) dont les variations relatives de fréquence sont représentées en figure 5.6 (b). Notons que le HBAR, pour les courbes a et b est sondé par l'analyseur de réseau. En effet, la cinétique de la réaction étant plus lente que celle de l'électrochimie présentée au chapitre 4, nous pouvons utiliser l'analyseur de réseau contrairement aux expériences d'étalonnage. La ligne à retard est quant à elle, sondée par l'électronique embarquée.

Lors de ce premier test, nous pouvons remarquer que le résonateur HBAR présente une sensibilité environ huit fois plus faible que celle de la ligne à retard SAW et ce pour les deux fréquences sondées ici.

Une nouvelle expérience est réalisée, sondant le même dispositif SAW avec l'électronique embarquée et le même résonateur HBAR avec l'analyseur de réseau, mais cette fois-ci, avec une fréquence de 120 et 430 MHz.

Par la suite, nous avons fait le choix de toujours opérer à la fréquence de 120 MHz afin d'avoir un point de comparaison avec cette première expérience. La sensibilité gravimétrique pour les trois fréquences sondées (120 300 et 430 MHz) est identique, de par la même variation relative de fréquence. Nous pouvons arriver à cette conclu-

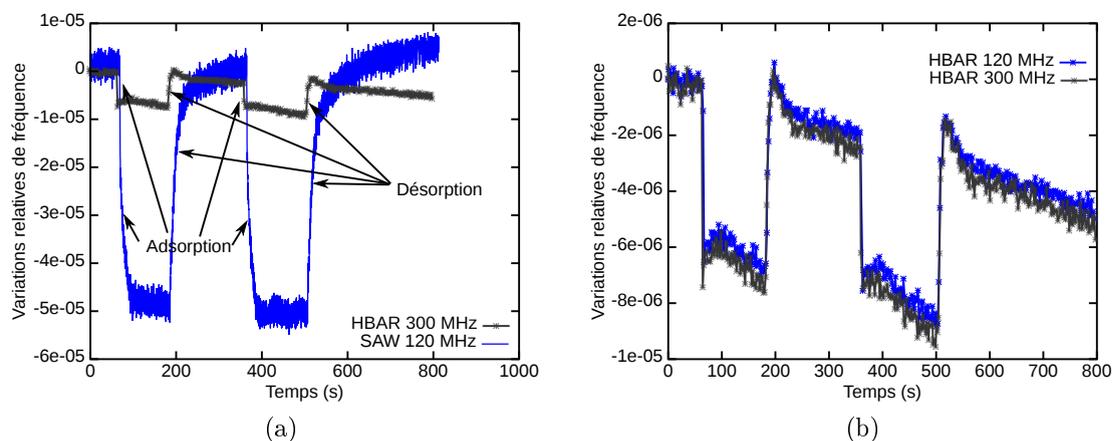


FIGURE 5.6 – Variations relatives de fréquence pour un HBAR et une ligne à retard pendant les phases d'adsorption et de désorption d'acétone. (a) comparaison entre les dynamiques de mesure, (b) comparaison de la dynamique de mesure de deux modes du HBAR.

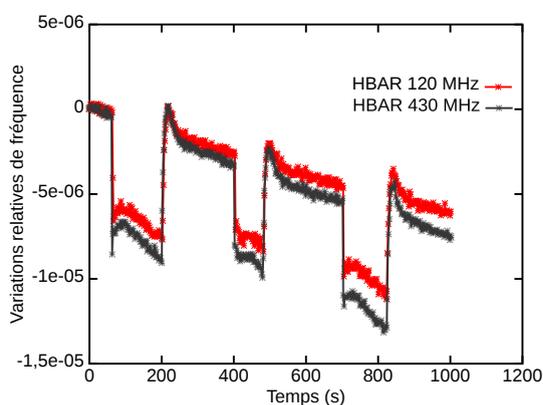


FIGURE 5.7 – Variations relatives de fréquence du même résonateur HBAR sondé à deux fréquences différentes (120 et 430 MHz).

sion car nous considérons que pour chaque cycle d'adsorption d'acétone, la même quantité de molécule est piégée par les calixarènes présents à la surface de notre résonateur. Considérant pour une ligne à retard à ondes de Love une sensibilité gravimétrique de $180 \text{ cm}^2/\text{g}$, le résonateur HBAR testé ici présente une sensibilité gravimétrique de $20 \text{ cm}^2/\text{g}$ environ.

Un dernier test est réalisé utilisant une nouvelle ligne à retard et un nouveau résonateur HBAR. Les deux dispositifs sont sondés avec l'électronique embarquée que nous avons développé au cours de ce projet. Chaque capteur est muni de la même couche sélective mais différente de celle testée jusqu'à présent. En figure 5.8 sont représentées les variations relatives de fréquence de la ligne à retard et du résonateur HBAR.

Nous pouvons noter dans un premier temps une nette amélioration de la mesure,

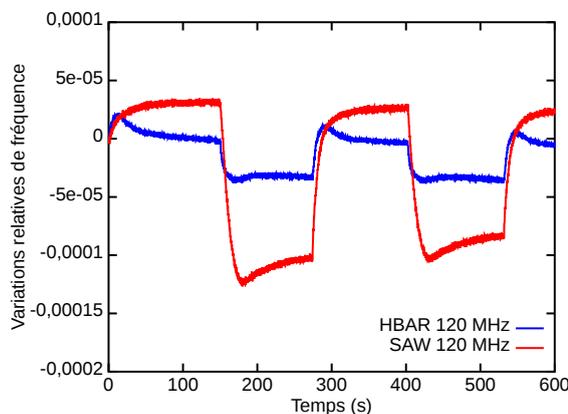


FIGURE 5.8 – Variation relative de fréquence d’une ligne à retard à base de SAW et d’un résonateur HBAR, tous deux sondés à des fréquences de 120 MHz.

avec nos deux capteurs, amélioration due à l’utilisation d’une couche de calixarènes mieux adaptées à la détection d’acétone. Notons également que le rapport entre les variations relatives de fréquence, entre la ligne à retard et le résonateur, est passé de 8 à 4,5, soit une sensibilité pratiquement doublée, de l’ordre de $40 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Ce dernier test met en avant une stabilisation nettement plus rapide du HBAR en comparaison de la ligne à retard. Ceci peut s’expliquer par la faible taille du HBAR utilisé ici en comparaison de la taille de la ligne à retard. L’aire de la surface sensible est de l’ordre de $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^2$ tandis que celle de la surface sensible de la ligne à retard est de l’ordre de 12 mm^2 , soit une différence de plus d’un facteur 330. Malgré sa faible sensibilité gravimétrique, le résonateur HBAR présente une surface sensible telle qu’elle permet, a priori, une cinétique d’adsorption/désorption plus élevée que celle obtenue avec une ligne à retard.

Ces tests préliminaires annoncent dans tous les cas de figure que le résonateur HBAR présente une sensibilité gravimétrique entre 20 et $40 \text{ cm}^2/\text{g}$, plus faible que la ligne à retard à base de SAW que nous avons utilisée, comme nous le savions (chapitre 3) mais que la cinétique de réaction semble plus rapide sur le HBAR que sur le SAW, sans doute dû au fait de surface sensible plus petite. Cependant, nous sommes dans la capacité de détecter l’acétone en utilisant une couche sensible de calixarènes et en sondant le résonateur avec l’électronique embarquée. Afin de vérifier la sélectivité des couches de calixarènes, des essais sont réalisés au sein des bâtiments techniques de la DGA comme nous le verrons dans la partie suivante.

5.2.2 Applications : essais avec explosifs

Des essais sont également réalisés au sein des bâtiments techniques de la Direction Générale de l’Armement. Ces derniers tests ont pour but de confirmer ou non

les premiers résultats de sélectivité obtenus lors des premiers tests avec des explosifs. Pour cela, nous avons utilisé des résonateurs HBARs sondés par l'électronique embarquée.

La procédure expérimentale est la même pour ces essais que lors des tests au LMI. La seule différence est l'utilisation d'explosifs afin de déterminer la sélectivité des couches de calixarènes. Les explosifs testés sont l'hexogène (RDX-C4) et la tolite (TNT). Le choix de ces deux composés est réalisé en concertation avec les représentants de la DGA ainsi que les partenaires du projet. Les échantillons d'explosif sont sous forme de poudre. L'expérience consiste, grâce à la pompe à vide, d'obtenir une pression relative dans le circuit inférieure à la pression de valeur des échantillons. Une fois cette condition atteinte, l'échantillon se présentant à l'état solide passe en partie à l'état gazeux. Le circuit étant fermé, les composés d'explosifs à l'état gazeux sont censés atteindre le capteur mis sous cloche. Après chaque vaporisation d'explosifs ou d'exposition des capteurs à l'air, nous réalisons un vide primaire dans le circuit afin de ré-initialiser la couche sensible.

Dans un premier temps, des essais sont réalisés avec des lignes à retard SAW dont nous sommes sûrs de la capacité à convertir une masse en un signal électrique exploitable. Lors de ces essais, deux lignes à retard sont utilisées, l'une étant fonctionnalisée par une couche de polymère calixarènes et la deuxième ne l'étant pas, servant ainsi de référence.

Le premier polymère testé est le calixarène C_6C_4 avec un échantillon de tolite. En figure 5.9 sont représentées les réponses électriques en transmission des deux lignes à retard utilisées. En vert est représentée la zone dans laquelle les lignes à retard sont sondées.

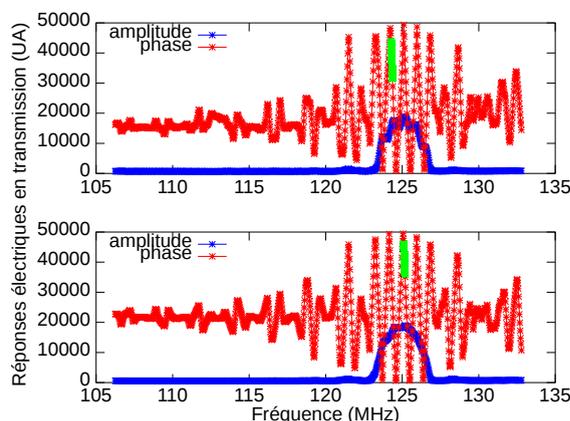


FIGURE 5.9 – Réponse électrique en transmission des deux lignes à retard à base d'ondes élastiques de surface (ondes de Love) pour les essais. La phase est représentée en rouge, en bleu l'amplitude et en vert, la zone de travail. La réponse de la ligne à retard de référence est en haut et en bas la ligne à retard fonctionnalisée.

Les variations de fréquence des deux dispositifs utilisés lors de ce premier essais sont représentées en figure 5.10. L'essai consiste à exposer successivement les capteurs au composé explosif et à l'air afin de mettre en avant la sélectivité des couches de fonctionnalisation utilisée.

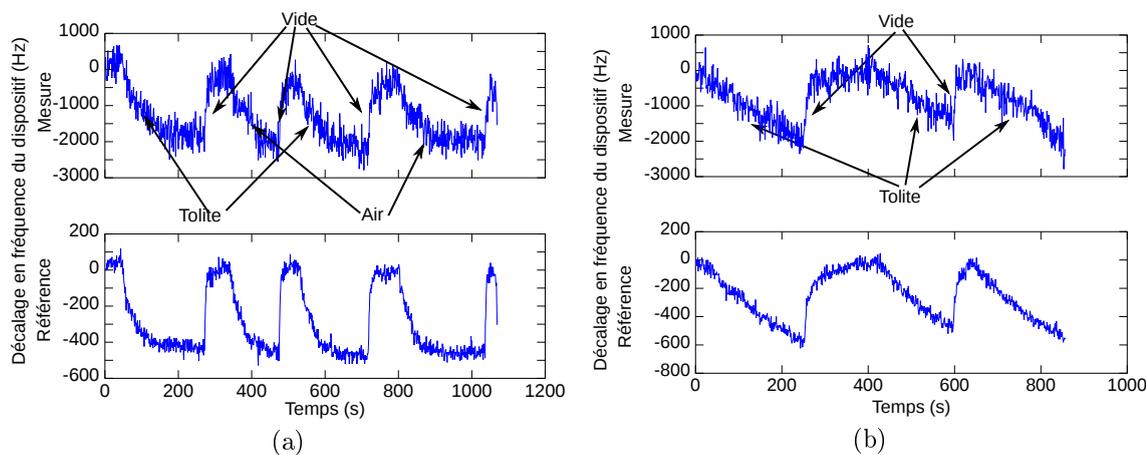


FIGURE 5.10 – Variations de fréquence de deux lignes à retard à base d'ondes élastiques de surface lors du premier test de détection d'explosif (TNT) (a). Première expérience avec la réponse du dispositif fonctionnalisé en haut et la référence en bas, (b) seconde expérience avec les mêmes dispositifs fonctionnalisé (haut) et de référence (bas).

La première observation que nous pouvons faire à la vue de la figure 5.10 (a) et (b) est que les mesures réalisées sur les capteurs fonctionnalisés sont plus bruitées que celles réalisées sur les capteurs de référence. Ceci peut s'expliquer par la présence des calixarènes sur la surface des lignes à retard dont la réponse électrique semble affectée par la présence des polymères. Notons également que la distinction entre l'introduction d'air dans le circuit et la celle de la tolite (5.10 – a) ne sont pas différenciables. Nous réalisons de nouveau l'essai sans exposer nos capteurs à l'air. La variation de fréquence des lignes à retard de ce nouvel essai est représentée en figure 5.10 (b). Ces deux essais nous permettent de conclure que les calixarènes C_6C_4 ne permettent pas d'obtenir une sélectivité suffisante pour la détection de tolite. Cependant il est intéressant de noter que les calixarènes entraînent une dynamique de détection non sélective (non spécifique) 5 fois supérieure à celle d'un dispositif non fonctionnalisé.

Deux autres polymères, à savoir les calixarènes C_6C_6 et C_6C_8 ont été testés pour la détection de tolite et d'hexogène. Nous arrivons de nouveau à la conclusion que ces polymères ne sont pas sélectifs. De plus nous remarquons une sensibilité réduite à l'environnement de la part du dispositif fonctionnalisé par rapport au dispositif de référence.

Malgré les résultats peu encourageants de sélectivité que nous obtenons avec les

lignes à retard, nous effectuons les mêmes essais avec les mêmes couches sensibles déposées cette fois à la surface de résonateur HBAR. Avec ces derniers essais nous voulons nous assurer de notre capacité à effectuer une mesure d'adsorption avec les résonateurs HBAR. À cette fin, nous injectons, à la fin de chaque expérience, de l'acétone dans le circuit. En effet, nous savons que les polymères que nous utilisons rendent sensibles nos capteurs à l'acétone. À titre d'exemple, nous représentons en figure 5.11 les réponses électriques des résonateur HBAR utilisés pour les essais de sélectivité du polymère C_6C_4 . Le spectre du résonateur fonctionnalisé est représenté en (a) et celui du résonateur de référence en (b).

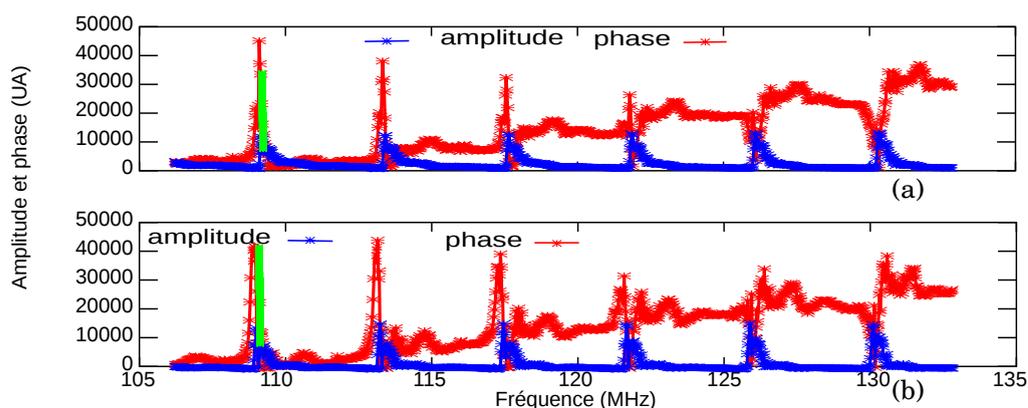


FIGURE 5.11 – Réponse électrique en transmission des deux résonateurs HBAR utilisés pour les essais. En rouge, la phase, en bleu l'amplitude et en vert, la zone de travail. (a) la référence et (b) la ligne à retard fonctionnalisée.

Les variations de fréquence de ces résonateurs HBAR sont représentées en figure 5.12 (a). Comme pour les premiers essais réalisés avec les lignes à retard, nous constatons que le polymère C_6C_4 induit une variation de fréquence lors de la présence d'air, d'hexogène et de tolite. Chacune de ces variations sont très proches. Seule la variation de fréquence due à la présence d'acétone est significative. Nous constatons également que la présence de chaque composé que nous venons de citer induit une variation de fréquence du résonateur de référence. Cependant, la variation due à la présence d'acétone est plus faible pour le résonateur de référence que pour le résonateur de mesure. Nous retrouvons dans une moindre portée l'impact des calixarènes sur la dynamique de mesure mise en évidence avec les SAW, sans doute due à la surface plus petite des résonateurs par rapport aux lignes à retard. Néanmoins, on peut donc en conclure que le calixarène C_6C_4 peut effectivement être utilisé pour la détection d'acétone.

En figure 5.12 (b) sont représentées les variations relatives de fréquence de deux résonateurs HBAR, dont l'un est fonctionnalisé avec un polymère calixarène C_6C_6 et le second caractérisé avec un calixarène dont la classification n'est pas connue. Nous

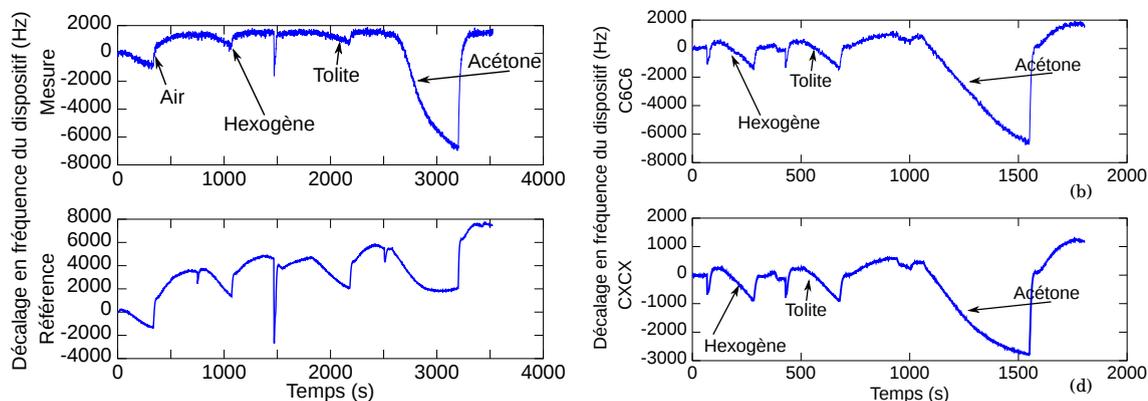


FIGURE 5.12 – Variation de fréquence de quatre résonateurs HBAR fonctionnalisés avec un polymère calixarène C_6C_4 (a), C_6C_6 (b), sans couche sélective (c) et un calixarène non classifié (d).

pouvons de nouveau effectuer les mêmes constatations pour les deux calixarènes utilisés lors de ce dernier test. La présence d'acétone induit bien une variation de fréquence exploitable, tandis que l'hexogène et la tolite induisent des variations semblables sur les résonateurs fonctionnalisés et la référence. Les calixarènes utilisés ici ne constituent pas une couche sélective aux explosifs.

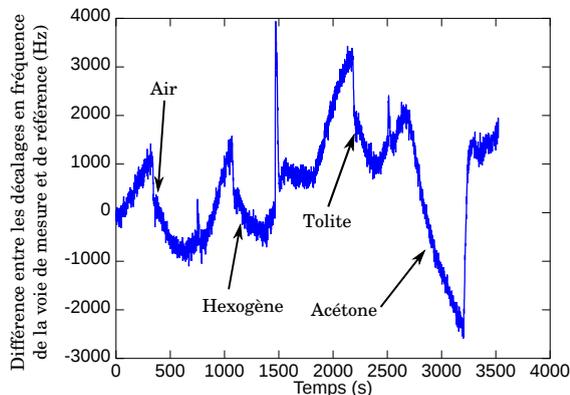


FIGURE 5.13 – Différence entre la variation relative de fréquence de la référence et de la mesure lors de l'exposition des capteurs aux explosifs 5.12 (a et c).

En figure 5.13, nous proposons une représentation différentielle de l'expérience réalisée avec le polymère de type C_6C_4 . Nous remarquons que l'adsorption d'acétone induit une variation de fréquence de l'ordre de 5000 Hz, tandis que l'introduction d'air, de tolite ou d'hexogène induit une variation de l'ordre de 2000 Hz. Nous pouvons en conclure que le calixarène de type C_6C_4 permet la détection de l'acétone via une mesure différentielle.

Les essais réalisés dans les bâtiments techniques de la DGA nous ont permis de mettre en avant la possibilité d'effectuer une mesure de présence d'espèces chimiques

(acétone) en phase gazeuse en utilisant des résonateurs HBAR fonctionnalisés avec des polymères de type calixarène. Nous avons pu également démontrer que notre électronique embarquée est capable de mesurer les variations de phase induites par la présence de l'acétone. Ces tests ont également mis en avant que les polymères utilisés ne peuvent pas être utilisés comme couche sélective pour la détection d'explosifs du type tolite et hexogène. Néanmoins, la mise au point des protocoles de test permet aujourd'hui de tester tout polymère greffable sur nos dispositifs et de les optimiser pour une détection spécifique.

5.2.3 Mise en œuvre d'une électronique huit voies

Comme nous venons de l'introduire, le projet ROHLEX a pour but la détection d'explosifs. Pour cela, un transducteur est étudié ainsi que les polymères utilisés pour réaliser la couche sensible et sélective nécessaire à la détection. Une électronique est également développée dont nous avons décrit les caractéristiques techniques dans le chapitre 3 de ce manuscrit. Une particularité de cette électronique n'a pas été abordée dans les chapitres précédents. Il s'agit de la possibilité de sonder huit capteurs avec la même électronique. Le but de sonder un si grand nombre de capteurs est de multiplier le nombre de couches sensibles et sélectives pour augmenter le nombre de molécules détectées, ou bien d'améliorer la sélectivité de notre système. En effet, en diversifiant les couches sensibles, nous pouvons décorrélérer plus d'effets et donc améliorer notre détection.

L'évolution de l'électronique est dictée par deux principes :

- utiliser une carte électronique supplémentaire qui se connecte à l'électronique existante,
- avoir la plus grande souplesse d'utilisation possible afin de s'adapter aux différents types de capteurs.

Le premier point permet de s'appuyer sur l'électronique déjà développée et améliorée en l'état, ne laissant que le programme du contrôleur à modifier pour être capable de gérer ce nouvel apport. Le deuxième point nous impose une certaine rigueur afin de prendre en compte les possibilités suivantes :

- la mesure de huit capteurs chacun à une fréquence spécifique (ligne à retard SAW mais aussi d'autres capteurs monomodes),
- la mesure de seulement deux capteurs mais à plusieurs fréquences chacun, au maximum quatre par capteur, pour l'utilisation de résonateurs HBAR par exemple (multimodaux par principe).

Nous avons déjà abordé au chapitre 3 la possibilité de sonder deux résonateurs HBAR chacun à quatre fréquences différentes. Cette spécificité est utilisée pour

la caractérisation de la sensibilité gravimétrique de ces résonateurs. Nous allons maintenant décrire l'amélioration requise pour sonder huit lignes à retard.

5.2.3.1 Mesure de capteur SAW – Principe de l'électronique

L'électronique que nous avons développée tout au long de ces travaux nous permet de sonder aussi bien des lignes à retard à base d'ondes élastiques (capteurs monomodes) et des résonateurs HBAR (multimodaux). Nous allons présenter les modalités d'utilisation de notre électronique pour le cas de capteurs monomodes.

La carte supplémentaire exploite quatre multiplexeurs RF qui nous permettent d'utiliser les deux voies RF déjà existantes sur notre électronique-mère. Cette carte fille possède des connecteurs classiques afin de piloter les multiplexeurs et des connecteurs RF afin d'acheminer les signaux RF pour l'interrogation de nos capteurs. Nous pouvons voir en figure 5.14 un diagramme représentant le fonctionnement de la carte fille.

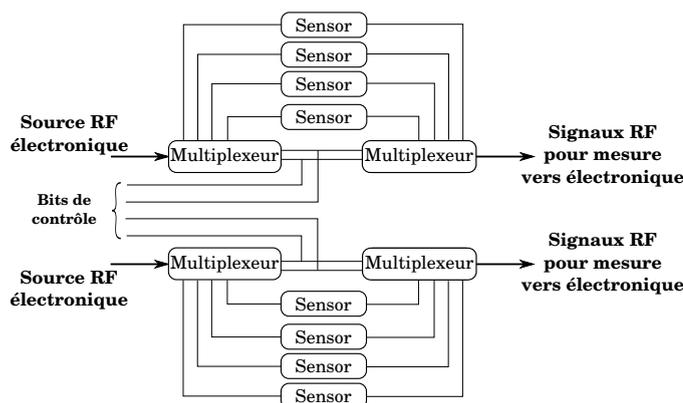


FIGURE 5.14 – Schéma représentant le principe de fonctionnement de la carte fille permettant de sonder 8 capteurs monomodes.

Comme nous pouvons le voir, cette carte fille se réduit à seulement quatre composants et beaucoup de connecteurs radio-fréquences. Les multiplexeurs peuvent être utilisés avec des signaux dont la fréquence peut aller de 10 MHz à 3,5 GHz et engendrent des pertes d'insertion de l'ordre de 0,5 dB.

Le programme du contrôleur est modifié afin d'une part de piloter les multiplexeurs supplémentaires et d'autre part de gérer six voies de mesure additionnelles, le tout en restant compatible avec une électronique-mère seule.

5.2.3.2 Mesure de capteur SAW – Modalité d'utilisation

Cette électronique offre la possibilité de deux principales stratégies d'interrogation compatible avec l'utilisation de huit capteurs. La première consiste à fonctionnaliser

un total de sept capteurs et de garder le huitième comme référence. Ainsi, exposé au même environnement que les autres capteurs mais dénué de couche de fonctionnalisation, ce huitième capteur sera soumis aux mêmes effets de température et de pression que les sept autres sans être spécifiquement sensible aux molécules à détecter. Cette solution impose que tous les capteurs se trouvent dans le même environnement afin de décorrélérer les différentes interactions détectées sur les surfaces sensibles de nos capteurs y compris l'adsorption non spécifique.

Une autre possibilité repose sur quatre couples de capteurs, chaque couple étant composé d'un élément fonctionnalisé et d'un élément de référence. Cette approche nous permet de placer les différents couples de capteurs à des emplacements différents, ce qui nous donne un système de mesure multi-points. Cependant, étant donné que nous limitons le nombre de capteurs fonctionnalisés, nous limitons de ce fait le nombre et la variété des couches sensibles. Comme souvent, tout est question de compromis et surtout fonction de l'application visée.

Quelle que soit la stratégie choisie, il est très important de noter que nous pouvons également effectuer un post-traitement des données mesurées par l'électronique par ordinateur, en associant par exemple aux jeux de capteurs un réseau de neurones comme cela a été proposé par Rapp & al. [114]. Le réseau de neurones permet alors de réaliser une cartographie de nos capteurs en associant la réponse de chacun d'entre-eux à un composé de manière partiellement spécifique. Le réseau de neurones pallie alors le défaut de sélectivité par un apprentissage s'alimentant des réponses des différents capteurs. À cette technique efficace au demeurant, nous avons préféré une approche plus déterministe, fondée sur une connaissance précise des réactions spécifiques de nos capteurs aux gaz d'intérêt. Notre approche suppose donc un fonctionnement optimal de nos capteurs, à l'unisson de compétences-métiers.

5.2.3.3 Application aux capteurs HBARs – Multifréquence

Une seconde modalité d'utilisation est décrite ci-après, exploitant la carte-mère seule et le nouveau programme du contrôleur développé pour la modalité précédemment présentée. Ce programme nous permet de sonder deux capteurs chacun à quatre fréquences différentes.

Le principe de fonctionnement de cette méthode est fondé sur l'interrogation de huit capteurs comme nous l'avons décrit dans la section précédente mais sans utiliser la carte fille composée de multiplexeurs RF permettant la sélection des différents dispositifs à sonder. Cette méthode permet alors l'utilisation de huit capteurs, fonctionnant chacun à des fréquences différentes. L'astuce décrite ici consiste à considérer huit fréquences d'interrogation et de sonder seulement deux capteurs.

Du point de vue de l'utilisateur, cette méthode est totalement transparente. Il lui suffit de connaître les fréquences auxquelles il veut sonder le(s) dispositif(s) sélectionné(s). D'un point de vue de l'électronique, aucun changement de composant ou de conception n'est nécessaire pour rendre ce mode de fonctionnement viable.

Grâce à cela, nous avons la possibilité d'interroger séquentiellement des capteurs présentant plusieurs modes de fonctionnement comme les dispositifs HBAR. Une illustration de l'interrogation de tels capteurs est présentée au chapitre 3, lors de la caractérisation de la sensibilité gravimétrique. Nous allons présenter rapidement une interface graphique développée pour l'utilisation de l'électronique de mesure.

5.2.3.4 Application aux capteurs HBARs – Interface graphique

Le développement d'une interface graphique est suscité par le besoin de simplifier au maximum l'utilisation de l'électronique pour des utilisateurs profanes. Par exemple les chimistes qui sont de purs utilisateurs se servant de l'électronique pour valider leurs couches de fonctionnalisation combinées aux capteurs à ondes élastiques. Le but de cette interface est de permettre aux personnes non initiées de trouver rapidement les fréquences de fonctionnement des capteurs pour l'interrogation en boucle ouverte et d'afficher sous forme de courbe les valeurs de phase et d'amplitude. Pour toutes ces étapes, l'électronique de mesure dispose de différentes fonctions implémentées dans le programme du contrôleur. L'une des plus importantes est la possibilité de sonder un dispositif sur une plage de fréquence afin d'obtenir la variation globale de la phase en fonction de la fréquence, ainsi que le maximum de l'amplitude, utile à la détermination de la fréquence de fonctionnement du capteur.

Pour éviter à l'utilisateur de faire le choix de la fréquence de fonctionnement, l'interface utilise une fonction mise en œuvre dans l'électronique de mesure qui permet de sélectionner la fréquence adéquate pour l'interrogation de nos dispositifs. L'interface laisse la possibilité aux utilisateurs expérimentés de choisir la fréquence de fonctionnement. Cette possibilité est d'autant plus utile lors de l'utilisation de dispositifs multimodaux dont, la sélection automatique des fréquences de fonctionnement n'a pas encore été développée.

En résumé, l'interface graphique permet de simplifier l'utilisation de la carte et de traduire sous forme de courbes qui évoluent dans le temps les différentes informations de phase et d'amplitude pour chaque capteur. La phase et l'amplitude sont mesurées à une fréquence spécifique (la fréquence de fonctionnement). La valeur de l'amplitude ainsi mesurée ne correspond pas au maximum d'amplitude qui est relevé lors du balayage en fréquence, utilisé pour la détermination de la fréquence de fonctionnement. L'enregistrement des données est bien évidemment possible avec

l'interface graphique afin de sauvegarder les données. Nous avons également la possibilité de sélectionner la qualité de la mesure, autrement dit, la mesure de phase initiale utilisant le démodulateur I/Q ou bien la mesure de phase améliorée utilisant le détecteur de phase et l'amplification faible bruit dont le gain est réglable (chapitre 3).

5.2.4 Conclusions

Le projet ROHLEX a permis le développement de résonateur HBAR pour la détection d'explosif en phase gazeuse sans toutefois obtenir les résultats escomptés. Nous avons pu établir la sensibilité gravimétrique d'une telle structure et mener des tests sur les couches sensibles en utilisant les résonateurs HBAR ainsi que l'électronique embarquée qui a été développée durant ces travaux. La possibilité de sonder huit capteurs monomodes a été démontrée. Les polymères du type calixarènes ne semblent pas répondre au besoin spécifique de ce projet concernant la détection d'explosif en phase gazeuse. Nous avons cependant mis au point les outils nécessaires pour la caractérisation de ces couches.

5.3 **Projet LOVEFOOD**

Le projet LOVEFOOD est financé par l'Union Européenne et regroupe différents partenaires, réunis pour développer un laboratoire intégré sur puce. Ce laboratoire doit permettre l'analyse multimodale simultanée de pathogènes tels que les acides nucléiques et la détection des bactéries entières dans les produits laitiers. La particularité de ce mini-laboratoire est l'absence de prétraitements des échantillons avant analyse et ne nécessite qu'un seul passage de l'échantillon à analyser pour déterminer la présence des pathogènes recherchés. L'échantillon en question est essentiellement du lait sous forme liquide. Un transducteur à ondes élastiques de surface sera utilisé comme transducteur, permettant ainsi de tester plusieurs biomarqueurs dans un encombrement réduit. À terme, le système sera associé à un module microPCR (Polymerase Chain Reaction [115]) permettant de dupliquer les brins d'ADN présents dans l'échantillon et donc d'augmenter notre sensibilité de détection. Ce système permettra à l'utilisateur final d'analyser différents types d'échantillons, sur différents pathogènes tout en restant sur le site de production des produits à analyser.

5.3.1 Le projet

Afin de mener à bien ce projet, sont réunis différents partenaires ayant chacun leur spécialité, participant ainsi à l'élaboration du système final. Ce dernier est fondé

sur l'interrogation d'une ligne à retard à base d'ondes élastiques de surface, plus précisément des ondes de Love, utilisée comme capteur gravimétrique. Différents corps de métier s'articulent autour de ce dispositif comme nous pouvons le voir en figure 5.15. En effet, afin d'utiliser le capteur SAW, il est nécessaire d'acheminer l'échantillon (le lait) jusqu'à la surface sensible. Pour cela, un système de pompe permet d'alimenter le circuit de mesure avec l'analyte. Le capteur doit être pourvu d'une cellule étanche permettant de faire circuler le fluide contenant l'échantillon à analyser.

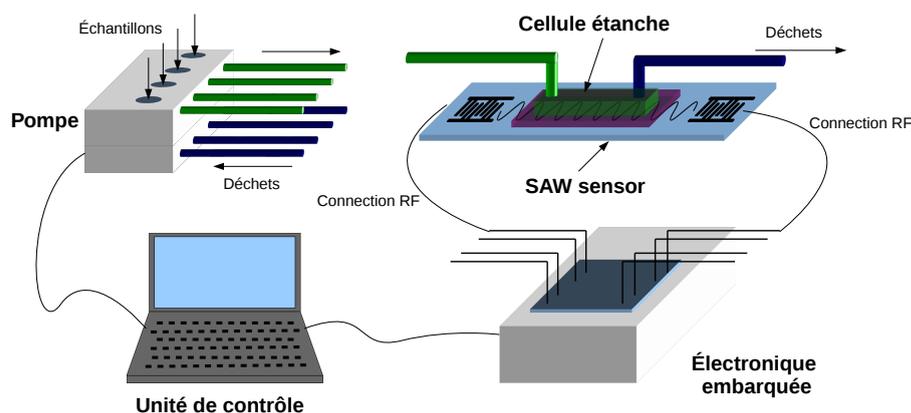


FIGURE 5.15 – Schéma simplifié du système final développé au cours du projet LOVEFOOD.

La pompe et le système de contrôle micro-fluidique sont réalisés par l'Institut Curie qui devra également produire les différentes valves nécessaires à la distribution des fluides au sein du système en collaboration avec l'entreprise Jobst Technologies GMBH.

La couche sensible est quant à elle développée par l'Institut Pasteur, qui a pour travail de déterminer quels anti-corps ou quelle molécule peuvent être utilisés en tant que couche sensible et sélective. Le capteur SAW est réalisé par l'entreprise SEN-SeOR en collaboration avec l'institut FEMTO-ST. Cette entreprise devra également fournir l'électronique de mesure pour sonder le capteur SAW.

5.3.2 Les dispositifs SAW et l'électronique embarquée

Nous ne détaillons pas chaque partie de ce projet, mais nous allons tout de même décrire les dispositifs à ondes élastiques de surface utilisés. Nous décrirons pas la suite les améliorations apportées à l'électronique embarquée pour atteindre les caractéristiques fonctionnelles exigées.

Le dispositif retenu pour ce projet est une ligne à retard à base d'ondes de Love. Les peignes interdigités utilisés de ce dispositif présentent deux doigts par longueur d'onde, structure identique à celle décrite dans le premier chapitre en figure 1.5.

La longueur d'onde sélectionnée est de $32 \mu\text{m}$ correspondant à une fréquence de fonctionnement aux alentours de 155 MHz, en prenant comme vitesse de phase de l'onde 5000 m/s.

La structure et les dimensions de la ligne à retard sont choisies pour coïncider avec les dimensions d'une cellule d'étanchéité déjà existante. Cela ne laisse donc que peu de liberté de conception. Ce choix est motivé par le fonctionnement éprouvé de la cellule d'étanchéité. En effet, il est très difficile d'obtenir une telle cellule tout en maintenant les caractéristiques initiales de la ligne à retard. Des travaux ont déjà été réalisés dans ce sens par notre équipe [116]. En figure 5.16 est représentée la réponse électrique d'une ligne à retard à ondes de Love utilisée au cours du projet LOVEFOOD. Cette réponse est obtenue avec l'électronique embarquée que nous avons décrite au sein du chapitre 3.

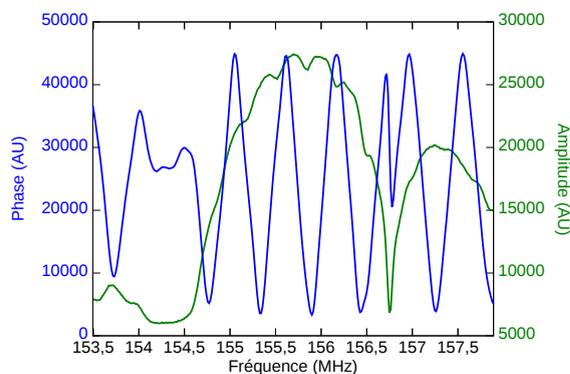


FIGURE 5.16 – Réponse électrique d'une ligne à retard utilisée pour le projet LOVEFOOD.

Une telle ligne à retard est tout d'abord utilisée pour effectuer des tests sur la mesure de viscosité. Pour cela, une pompe hydrostatique assure la circulation de l'eau, puis d'une solution de glycérol à 30 %.

En figure 5.17 (a) est représentée l'évolution de l'amplitude et de la phase de la réponse électrique de la ligne à retard au cours de l'expérience. Nous pouvons remarquer que la solution de glycérol a pour conséquence la diminution de la valeur de phase et d'amplitude par rapport à la présence d'eau seule. La présence d'eau en elle-même occasionne une chute de l'amplitude. Cette chute, visible avant et après l'étape de nettoyage, est due à la dissipation de l'énergie de l'onde élastique dans le liquide présent à la surface de la ligne à retard. Cette perte d'énergie est aussi présente lors du passage de l'eau à la solution de glycérol. Cette solution présente une viscosité plus importante que l'eau, ce qui implique des pertes supplémentaires de l'énergie des ondes élastiques de surface. L'écart-type sur la mesure de phase est de 77 m° et sur la mesure d'amplitude de 16 mdB. Ces valeurs sont obtenues pour une valeur quasi-constante de phase et d'amplitude représentées en figure 5.17 (b). Les

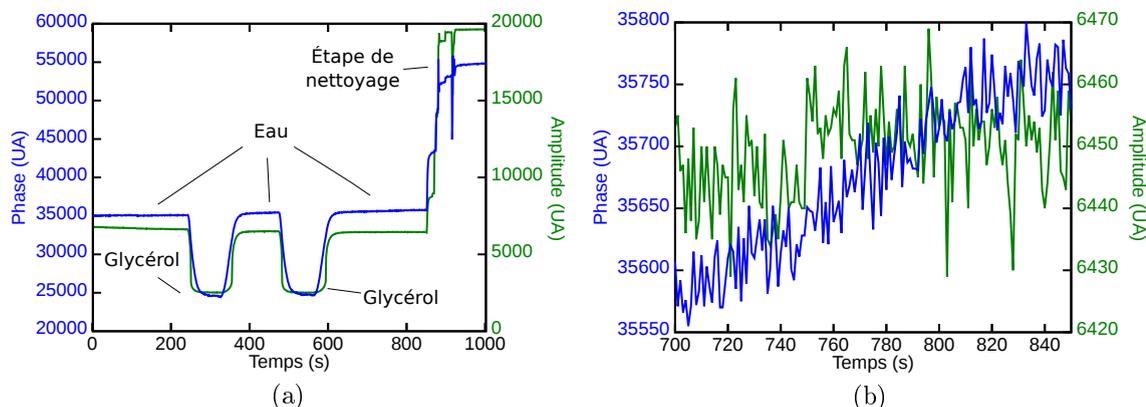


FIGURE 5.17 – Évolution de la phase et de l’amplitude de la réponse électrique d’une ligne à retard au cours d’une expérience de sensibilité à la viscosité (a) et zoom sur ces mêmes valeurs pour la détermination de l’écart-type de la mesure (b).

variations de phase et d’amplitude sont utilisées pour caractériser la couche adsorbée en surface du dispositif. Les mesures réalisées par the Institute of Molecular Biology and Biotechnology (IMBB – FORTH) ont montré que le rapport entre la variation d’amplitude sur la variation de phase a une valeur de $0,185 \pm 0,015$, rapport obtenu lors du passage de l’eau à la solution de 30 % de glycérol. Ce rapport a été établi en utilisant d’une part un analyseur de réseau et dans un second temps réalisé avec l’électronique embarquée. À la suite d’un déplacement au sein du laboratoire de l’IMBB, nous avons réalisé de nouveau ces expériences afin de vérifier l’obtention de ce même rapport après le passage de l’eau à la solution de glycérol. Ces expériences ont été réalisées en utilisant les quatre gammes de mesure de phase, autrement dit, la gamme standard utilisant le démodulateur I/Q (partie 3.2.4.3.0) et trois gammes utilisant le détecteur de phase (partie 3.3.1.1.0). Les trois dernières gammes exploitent des gains différents de la mesure de la phase et permettent donc une précision accrue de la mesure.

Nous regroupons dans le tableau 5.1 les décalages de phase et d’amplitude mesurés sur la réponse électrique de la ligne à retard lors du passage de l’eau à la solution de glycérol. Dans ce tableau sont regroupées les valeurs brutes issues de l’électronique embarquée ainsi que les valeurs en degrés, pour la phase et en dB pour l’amplitude. Ces valeurs sont obtenues par conversion des valeurs brutes avec un rapport théorique prenant en considération les composants utilisés par l’électronique.

Nous pouvons constater que les rapports (amplitude / phase) que nous calculons ne sont pas tous égaux. De plus les valeurs obtenues ne sont pas en accord avec celles obtenues par l’équipe de recherche de l’IMBB. Au travers de ces différences, nous voyons la nécessité d’étalonner notre électronique embarquée afin de garantir une conversion fiable en degrés et en dB des mesures brutes réalisées.

TABLE 5.1 – valeurs brutes, en degrés et en dB de la mesure de phase et d’amplitude de la réponse électrique lors du passage de l’eau à la solution de glycérol. Ces mesure sont réalisées pour la gamme standard (gain0) et pour trois gains de l’étage faible bruit (gain1,2 et 3).

Gain utilisé	Variation d’amplitude (UA)	Variation d’amplitude (dB)	Variation de phase (UA)	Variation de phase (degré)	rapport dB/deg
0	1590	1,9	4190	15,5	0,122
1	4922	9,5	6244	11,9	0,798
2	5043	9,7	10390	10	0,97
3	5344	10,35	22120	10,5	0,98

La chute de l’amplitude de la réponse électrique étant un problème récurrent dans les applications en milieux liquides, cette expérience a permis de mettre en avant la capacité de notre électronique à s’adapter pour la mesure de capteurs avec de fortes pertes à hauteur de -40 dB. Nous avons donc adapté la puissance des signaux RF utilisés par le démodulateur I/Q via un atténuateur variable permettant d’ajuster la puissance RF en entrée du composant. Nous réduisons ainsi l’écart des puissances entre les deux signaux. Le résultat de cette adaptation est représenté en figure 5.18.

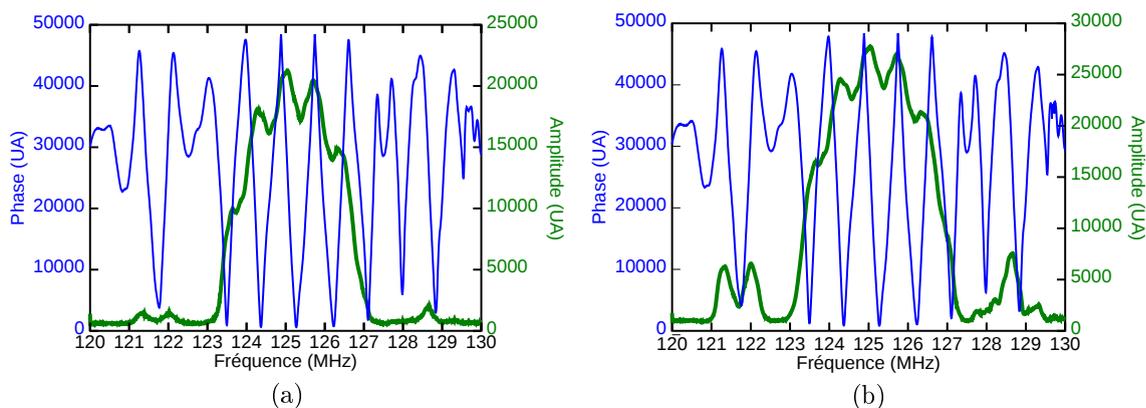


FIGURE 5.18 – Réponse électrique en transmission d’une ligne à retard (a) avant l’adaptation du puissance des signaux et (b) après adaptation.

Nous pouvons constater sur cette figure que la valeur maximale d’amplitude a bien augmenté, correspondant à l’adaptation de puissance RF. Notons également que la phase en fonction de la fréquence n’est pas affectée par cette adaptation. Cela nous permet d’étendre la gamme de variations d’amplitude de la fonction de transfert de nos dispositifs. En effet, en considérant les variations d’amplitude reportées en figure 5.17 (a), nous passons d’une valeur brute de 20000 à 2500 entre la surface sèche et la présence de la solution de glycérol, soit une chute de l’amplitude d’une valeur de 17500. Si le maximum d’amplitude de la réponse électrique, avant adaptation, est inférieur de 17000, nous ne pouvons plus effectuer de mesure en présence de la solution de glycérol. L’adaptation de puissance nous permet ainsi de passer d’une

valeur inférieure à 15000 à une valeur supérieure à 25000, compensant largement les pertes dues à la présence de la solution de glycérol.

5.4 Conclusions

L'électronique que nous avons développée tout au long de ces travaux a été utilisée lors de différents projets pour sonder en boucle ouverte des capteurs à ondes élastiques de surface et à ondes de volume. Chaque projet a mis en avant la polyvalence de cette électronique et sa capacité à s'adapter aux différentes demandes, que ce soit pour commander une source de courant (projet PASCAL) ou bien augmenter le nombre de dispositifs sondés (projet RHOLEX).

Nous avons également développé une stratégie d'interrogation multifréquentielle permettant, comme nous l'avons montré au chapitre 4, de sonder un dispositif HBAR sur plusieurs modes simultanément. La participation à différents projets a permis le développement de l'électronique et l'identification de certaines limites comme l'étendue de la gamme de fréquence de fonctionnement du détecteur de phase faible bruit, insuffisante pour certains applications.

Pour le projet LOVEFOOD il est prévu d'améliorer l'écart-type sur la mesure d'amplitude. Il sera également nécessaire de modifier la mesure actuelle de l'amplitude qui s'effectue à fréquence fixe, le suivi de la valeur maximum de l'amplitude devra être implémenté. Une carte d'étalonnage devra être développée afin d'établir les valeurs de conversion.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont porté sur la caractérisation de la sensibilité gravimétrique de résonateurs HBAR, tant par le calcul et la modélisation utilisant des modèles numériques que par l'expérience. Ces travaux ont également consisté à développer une électronique embarquée permettant de sonder en boucle ouverte aussi bien des lignes à retard à ondes élastiques de surface que des résonateurs HBAR.

La modélisation des résonateurs HBAR nous a permis de calculer le comportement de résonateurs exploitant des ondes de volume de différentes polarisations. Nous avons simulé un résonateur à base d'AlN sur Si permettant la génération d'ondes de polarisation longitudinale. Nous avons également simulé le comportement de résonateurs HBAR utilisant les modes de polarisation transverse, lent et rapide. Pour chaque dispositif simulé, nous avons calculé la sensibilité gravimétrique pour un maximum de configurations. Nous avons alors mis en avant la dépendance de la sensibilité gravimétrique à la longueur d'onde ainsi qu'à l'épaisseur adsorbée en surface du dispositif. De cette relation, une première optimisation de la sensibilité a été proposée, consistant à utiliser une couche mince supplémentaire dont l'impédance acoustique est inférieure à celle du substrat du résonateur. Une deuxième optimisation est réalisable par l'amincissement du substrat. Nous avons également utilisé des outils de simulation permettant d'étudier différentes structures. Ces outils seront primordiaux pour la définition de la structure afin d'optimiser la réponse électrique du résonateur.

La sensibilité gravimétrique des résonateurs HBAR a également été caractérisée par l'expérience. Deux méthodes ont été mises au point au cours de ces travaux. La première, réalisée en salle blanche, met en œuvre des moyens lourds tels que la machine de pulvérisation pour le dépôt de couche mince ainsi que la salle de photolithographie utilisée pour la protection des échantillons. Au-delà du coût et du temps nécessaire pour réaliser la mesure de la sensibilité gravimétrique, cette méthode permet de mesurer la sensibilité en déposant des couches homogènes à la surface de nos dispositifs. Cette couche peut être composée de différents matériaux et son épaisseur est parfaitement maîtrisée. Cependant cette méthode utilise une couche

déposée et non pas une couche adsorbée, différence notable avec l'utilisation finale. Une deuxième approche a été développée, utilisant un dépôt électrochimique de cuivre. Cette méthode permet de caractériser la sensibilité gravimétrique d'un résonateur HBAR en milieu liquide. Cette approche qui met en œuvre des ressources plus légères que la précédente s'avère très rapide. Cependant, la couche déposée est inhomogène, constituée de petits agrégats d'atomes de cuivre. Cette non homogénéité est une limite de cette méthode mais rend également compte du fonctionnement effectif probable. Une seconde limite provient de la cinétique de la réaction nécessitant l'utilisation d'une électronique dédiée pour la mesure du décalage de la réponse électrique du dispositif testé. Pour améliorer cette méthode, il faut une mesure in-situ de la couche déposée, ce qui alourdit le protocole que nous avons mis en place.

Ces travaux ont également permis de développer une électronique embarquée, qui se veut peu gourmande en consommation d'énergie afin d'être déployée dans des endroits hostiles et interrogée à distance par voie RF. Cette électronique s'adapte aux lignes à retard et aux résonateurs HBAR en transmission. Deux gammes de fréquence ont été développées, l'une allant de 50 à 180 MHz et l'autre de 300 à 550 MHz. Ces gammes de fréquence permettent de sonder un grand nombre de dispositif dont les fréquences de fonctionnement peuvent être différentes. Nous avons également mis au point une mesure de phase dont la précision peut être augmentée suivant les besoins, pouvant atteindre un écart-type de 8 m° , soit un décalage en fréquence de 16 Hz pour une ligne à retard fonctionnant à 125 MHz. L'électronique embarquée permet également de sonder huit lignes à retard indépendamment les unes des autres, permettant de multiplier le nombre de zones sondées ou encore d'augmenter le nombre de couches sensibles utilisées, augmentant ainsi la sélectivité de la mesure. Nous avons également la possibilité de sonder seulement deux dispositifs à quatre fréquences chacun. Cela permet, entre autres, de sonder des résonateurs HBAR sur plusieurs modes, permettant ainsi la mise en place d'une mesure différentielle comme suggéré au chapitre 2.

La poursuite de ces travaux passe tout d'abord par la confirmation ou non des résultats théoriques concernant l'amélioration de la sensibilité gravimétrique par l'ajout d'une couche mince de faible impédance acoustique telle que la silice. La sensibilité gravimétrique devra être mesurée suivant les deux méthodes de caractérisation. Afin d'améliorer la caractérisation par dépôt électrochimique, nous devons nous tourner vers un dépôt d'argent qui forme une couche uniforme et homogène.

Concernant l'électronique embarquée, plusieurs changements sont à mener. Le premier consiste à changer de synthétiseur de fréquence, passant de l'AD9954 à l'AD9958. Cela permettra de s'affranchir de l'utilisation de la PLL et ainsi obtenir

une gamme de fonctionnement allant de 10 à 500 MHz. L'étude de l'influence du bruit de phase de source sur la mesure de phase du dispositif devra être approfondie afin de quantifier son influence. L'écart-type sur la mesure de l'amplitude de la réponse électrique des dispositifs devra être amélioré ainsi que sa méthode de mesure.

Une autre piste concernant le résonateur HBAR est à exploiter. En effet, nous avons montré que la sensibilité gravimétrique d'un résonateur HBAR tel que réalisé au sein de nos travaux est inférieure à celle des SAW. Cependant, les fréquences de fonctionnement atteintes permettent de calculer la relation de dispersion des ondes élastiques et ainsi caractériser la couche adsorbée. Nous pouvons ainsi imaginer d'utiliser un résonateur HBAR en LiNbO_3 sur quartz, dont la couche de quartz serait utilisée afin de générer des ondes élastique de surface. Ainsi nous ferions la combinaison des ondes élastiques de surface qui présentent une sensibilité gravimétrique supérieure à celle des HBAR en l'état et la relation de dispersion apportée par le résonateur HBAR pour déterminer précisément des propriétés telles que la viscosité dépendante de la fréquence. Une étude quant à la faisabilité de réalisation d'une telle structure devra être menée afin de réaliser de tels dispositifs.

Annexe A

Matériaux utilisés lors des simulations

Nous regroupons dans le tableau suivant différentes caractéristiques physiques (masse volumique, module d'Young, impédance acoustique et vitesse de phase) de matériaux plus ou moins réalistes utilisés lors des simulations du chapitre 2.

matériau	masse volumique (g/cm ³)	module d'Young (GPa)	impédance (MRay)	vitesse (m/s)
Al Al	2,69	67,73	13,50	5017,91
Al Cu	8,96	67,73	24,64	2749,44
Al Mo	10,22	67,73	26,31	2574,38
Al Au	19,30	67,73	36,16	1873,36
Au 0,1	0,10	42,27	2,06	20560,65
Au 0,5	0,50	42,27	4,60	9195,00
Au Al	2,69	42,27	10,66	3964,25
Au Cu	8,96	42,27	19,46	2172,12
Au Mo	10,22	42,27	20,79	2033,82
Au Au	19,30	42,27	28,56	1479,99
Cu Al	2,69	66,70	13,40	4979,68
Cu Cu	8,96	66,70	24,45	2728,50
Cu Mo	10,22	66,70	26,11	2554,77
Cu Au	19,30	66,70	35,88	1859,08
Mo Al	2,69	362,59	31,23	11610,01
Mo Cu	8,96	362,59	57,00	6361,43
Mo Mo	10,22	362,59	60,87	5956,39
Mo Au	19,30	362,59	83,65	4334,41
exotic Al	2.69	4.23	3.37	1253.61
exotic Cu	8.96	4.23	6.15	686.88
exotic Mo	10.22	4.23	6.57	643.15
exotic Au	19.30	4.23	9.03	468.01

Annexe B

Résultats de simulations HBAR LiNbO₃ / quartz

TABLE B.1 – Sensibilités gravimétriques calculées pour une couche de cuivre de 3 nm, pour différentes épaisseurs de substrat (quartz) avec eau.

Gamme de fréquence (MHz)	Épaisseur de quartz (μm)	nombre de modes sondés	sensibilité max (cm^2/g)	sensibilité min (cm^2/g)	sensibilité moyenne (cm^2/g)
50-250	450	53	9,76	7,94	8,66
	225	28	21,44	15,13	17,82
	112,5	14	49,19	27,56	37,01
	56,25	7	119,29	46,74	80,46
360-550	450	51	8,33	7,89	8,23
	225	26	16,56	14,93	16,18
	112,5	13	32,71	27,62	31,20
	56,25	8	63,83	49,11	58,89

Table des figures

1.1	Principe de fonctionnement des biocapteurs à détection directe. . . .	11
1.2	Principe de fonctionnement de la méthode de mesure d'évolution de l'interface par plasmon de surface (a) et l'adaptation à l'imagerie (b) et l'adaptation à la détection de pathogènes (c).	15
1.3	Schéma représentant un dispositif à base d'ondes élastiques de volume, composé d'un matériau piézoélectrique en son centre et une électrode déposée sur chaque face (a). Représentation de l'effet d'un ajout de masse sur la fonction de transfert d'une QCM. En pointillé la partie imaginaire avant l'ajout d'une masse. En trait plein la partie imaginaire de la fonction de transfert après l'ajout de masse (b). . . .	17
1.4	Schématisation du calcul du facteur de qualité Q utilisant la relation (1.4) et la partie réelle de l'admittance de la réponse d'une QCM déjà utilisée pour la figure 1.3.	19
1.5	Principe de fonctionnement d'une ligne à retard à base d'ondes élastiques de surface (a) et spécification à la génération de l'onde de Love (b).	22
1.6	Principe de fonctionnement des peignes interdigités présentant les ondes réfléchies interférant de manière constructives pour la configuration de peignes à simples doigts (a) et les ondes réfléchies interférant de manière destructive pour la configuration de peignes à doubles doigts (b).	23
1.7	Réponse électrique en transmission d'une ligne à retard à base d'ondes élastiques de surface pour un doigt par longueur d'onde (bleu) et deux doigts par longueur d'onde (rouge).	24
1.8	Étapes de fabrication de FBAR par amincissement [61]. (a) dépôt d'une électrode inférieure. En (b) collage du substrat sur la couche piézoélectrique, (c) amincissement de la couche piézoélectrique. . . .	27

1.9	Étapes de fabrication de FBAR par dépôt en couche mince du matériau piézoélectrique [61]. (a) dépôt d'une électrode inférieure sur le substrat servant de support, suivi du dépôt du matériau piézoélectrique en couche mince sur lequel est déposée l'électrode supérieure. (b) gravure partielle du substrat ou (c) complète.	27
1.10	Schéma représentant le principe de fonctionnement d'un résonateur HBAR (a) et la partie réelle de l'admittance d'un tel dispositif (b).	29
1.11	Principe de fonctionnement de deux résonateurs HBAR couplés pour l'utilisation en double port.	29
2.1	Partie réelle de l'admittance d'un résonateur HBAR LiNbO_3 sur quartz d'épaisseurs respectives de 35 et 450 microns en fonction de la fréquence d'excitation obtenue par simulation numérique.	34
2.2	Évolution du décalage en fréquence de la résonance d'un résonateur HBAR en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée exprimée en fonction de la longueur d'onde élastique. La courbe continue correspond à la théorie et les points à des données expérimentales (issue de [72]).	36
2.3	Représentation des pertes viscoélastiques de différents matériaux ainsi que des coefficients de qualité associés en fonction de la longueur de l'onde élastique, issue de [82].	37
2.4	Représentation de la structure d'un HBAR AlN/Si	40
2.5	Partie réelle de la réponse d'un HBAR obtenue par simulation d'une couche de $3,85 \mu\text{m}$ d' AlN sur un substrat de $25,3 \mu\text{m}$ de quartz.	41
2.6	Configuration type d'un empilement de matériaux à interfaces planes parallèles tel que mis en œuvre pour la simulation des résonateurs HBAR, définition de la géométrie et des paramètres associés.	43
2.7	Structure d'un résonateur HBAR à base d' AlN sur Si (a) et la partie imaginaire de l'admittance de la réponse d'un tel dispositif en fonction de la fréquence d'excitation (b).	45
2.8	Représentation de la simulation du décalage en fréquence de la réponse électrique d'un résonateur HBAR à base d' AlN sur Si après un dépôt de cuivre de 55 nm.	46
2.9	Représentation de la sensibilité gravimétrique d'un résonateur HBAR (AlN/Si) obtenue après un dépôt de 0,5 nm de cuivre en fonction de la fréquence et la partie réelle de l'admittance du résonateur (a) HBAR en AlN sur Si . Sensibilité gravimétrique en fonction de la fréquence pour différents types de métaux (b) du même résonateur.	47

2.10	Représentation de la sensibilité gravimétrique d'un résonateur HBAR (AlN/Si) en fonction de l'épaisseur d'or déposée, pour différentes gammes de fréquences. (a) 589 – 1464 MHz et (b) 4,6 – 5,3 GHz. . . .	48
2.11	Variation de la sensibilité gravimétrique d'un résonateur HBAR (AlN/Si) en fonction de l'épaisseur du dépôt de différents matériaux (aluminium, or, chrome, cuivre, molybdène, silice, silicium), dont certaines caractéristiques physiques sont en table 2.2, pour deux fréquences, 5334,8 MHz (a) et 1324,3 MHz (b). À titre informatif, la valeur de la sensibilité gravimétrique, calculée par l'approximation de Sauerbrey, est représentée pour une QCM d'épaisseur égale à l'épaisseur totale du HBAR.	49
2.12	Évolution de la sensibilité gravimétrique d'un résonateur HBAR (AlN/Si) en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée pour différentes impédances acoustiques (annotées en légende en MRay) pour une fréquence sondée de 4916,9 MHz (b) et zoom sur une partie des résultats (a). .	50
2.13	Évolution du maximum de sensibilité gravimétrique d'un résonateur HBAR (AlN/Si) en fonction de l'impédance acoustique de la couche adsorbée pour différentes fréquences sondées (a) et rapport entre l'épaisseur de la couche pour le maximum de sensibilité et longueur d'onde de l'onde élastique (a) en fonction de l'impédance acoustique (b).	52
2.14	Sensibilité gravimétrique d'un résonateur HBAR (AlN/Si) calculée après simulations numériques d'une couche adsorbée de différents matériaux d'une épaisseur de 1 nm de type cuivre avec différentes masses volumiques.	53
2.15	Différence de sensibilité gravimétrique d'un résonateur HBAR (AlN/Si) calculée avec le cuivre vs aluminium, or, chrome et molybdène (a). Différence de sensibilité gravimétrique du même résonateur obtenue avec différentes masses volumiques pour un même type de matériau (b).	54
2.16	Sensibilité gravimétrique d'un résonateur HBAR (AlN/Si) calculée après simulations numériques d'une couche adsorbée de différents matériaux d'une épaisseur de 1 nm de type or avec différentes masses volumiques (a). Différence de sensibilité gravimétrique du même résonateur obtenue avec différentes masses volumiques pour un même type de matériau (à base d'or) pour différentes masse volumique (b).	55

2.17	Schéma représentant la structure du résonateur HBAR (AlN/Si) et la variation d'épaisseur de silice à la surface de l'électrode pour la simulation numérique et le calcul de la sensibilité gravimétrique dans une telle configuration.	55
2.18	Évolution de la sensibilité gravimétrique et de la partie réelle de l'admittance de la réponse d'un résonateur HBAR (AlN/Si) en fonction de la fréquence (a) et comparaison de la sensibilité gravimétrique obtenue lors d'un dépôt de cuivre et de silice en face arrière et en face avant (b), pour chaque fréquence de résonance.	56
2.19	Évolution de la sensibilité gravimétrique d'un résonateur HBAR (AlN/Si) en fonction de la fréquence pour différentes épaisseurs de silice. Les sensibilités gravimétriques sont calculées pour une couche supplémentaire de cuivre de 5 nm (a) et 150 nm (b) d'épaisseur.	58
2.20	Évolution de la fréquence de résonance (a) et de la sensibilité gravimétrique (b) pour un résonateur HBAR (LiNbO ₃ (YXl)/163° sur quartz (YXlt)/32°/90°) en fonction de l'épaisseur du dépôt de cuivre en face arrière.	59
2.21	Conductance d'un résonateur HBAR (LiNbO ₃ (YXl)/163° sur quartz (YXlt)/32°/90°) pour différentes épaisseurs de substrat.	61
2.22	(a) Espacement entre les résonances et le coefficient de couplage d'un résonateur HBAR (LiNbO ₃ (YXl)/163° sur quartz (YXlt)/32°/90°) en fonction de la fréquence de résonance pour une épaisseur de substrat de 450 μm. (b) Espacement entre les fréquences de résonance pour quatre épaisseurs de substrat (450 ; 225 ; 112,5 ; 56,25 μm) en fonction de la fréquence de résonance.	62
2.23	Simulation d'un résonateur HBAR LiNbO ₃ (YXl)/163° sur quartz (YXlt)/32°/90° pour une gamme de fréquence allant de 50 à 250 MHz. L'effet d'un ajout d'eau est représenté en (a), ainsi que la sensibilité gravimétrique (b), le facteur de qualité (c) et le coefficient de couplage (d) pour chaque résonance et pour deux épaisseurs de quartz, avec et sans eau.	63
2.24	Simulation d'un résonateur HBAR (LiNbO ₃ (YXl)/163° sur quartz (YXlt)/32°/90°) pour une gamme de fréquence allant de 360 à 550 MHz. L'effet d'un ajout d'eau est représenté en (a), ainsi que la sensibilité gravimétrique (b), le facteur de qualité (c) et le coefficient de couplage (d) pour chaque résonance et pour deux épaisseurs de quartz, avec et sans eau.	64

- 2.25 Sensibilité gravimétrique d'un résonateur HBAR (LiNbO_3 (YXl)/ 163° sur quartz (YXlt)/ $32^\circ/90^\circ$) à une épaisseur donnée ($0,525 \mu\text{m}$) de silice sur l'électrode (a) et de cuivre (b) sur la face arrière pour une gamme de fréquence. 65
- 2.26 Partie réelle et imaginaire de l'admittance d'un résonateur HBAR (LiNbO_3 (YXl)/ 163° sur quartz (YXlt)/ $32^\circ/90^\circ$) pour une gamme de fréquence étendue (a) et évolution de la sensibilité gravimétrique pour différentes fréquences en fonction de l'épaisseur de silice déposée sur l'électrode (b). 65
- 2.27 Variation du coefficient de couplage et de la sensibilité d'un résonateur HBAR (LiNbO_3 (YXl)/ 163° sur quartz (YXlt)/ $32^\circ/90^\circ$) en fonction de l'épaisseur de silice déposée sur l'électrode pour une fréquence de résonance de 800 MHz. 67
- 2.28 Exemple de définition d'une structure maillée pour la simulation d'un dispositif composé d'une électrode (bleu) et d'un matériau piézoélectrique (rouge). 68
- 2.29 Évolution de la sensibilité gravimétrique en fonction de l'épaisseur de cuivre déposée, pour une simulation à une et deux dimensions. 70
- 2.30 Archétype de la structure utilisée lors de nos simulations avec deux électrodes (1 et 2) de largeur $l_{\text{électrode}}$ et espacées d'un écart g sur le matériau piézoélectrique (3). 71
- 2.31 Illustration du passage du sous-couplage (bleu) au sur-couplage (vert) lorsque l'espacement entre les électrodes est réduit. 72
- 2.32 Variation de la fréquence résonance (a) suite à un dépôt de cuivre pour les réponses en transmission et réflexion d'un HBAR couplé. Variation de la sensibilité gravimétrique (b) dans les mêmes conditions que pour (a). 72
- 2.33 Partie réelle de l'admittance d'un résonateur HBAR (LiNbO_3 (YXl)/ 163° sur quartz (YXlt)/ $32^\circ/90^\circ$) pour différentes gammes de fréquences et épaisseurs de LiNbO_3 ainsi que de quartz afin de mettre en avant la séparation fréquentielle des résonances. a et b sont obtenus pour un HBAR de $15 \mu\text{m}$ de LiNbO_3 de $350 \mu\text{m}$ de quartz, c et d pour un HBAR dont les épaisseurs sont dix fois plus faibles ($1,5$ et $35 \mu\text{m}$). 74

2.34	Représentation du déplacement à la surface du substrat pour les ondes élastiques générées pour deux fréquences, 1,3892 (a) et 1,4114 GHz (b). La polarisation orthogonale des deux modes est ainsi visualisée, laissant présager d'une sensibilité différente aux conditions environnementales du capteur.	75
2.35	Effet de la présence d'eau sur la réponse d'un résonateur HBAR (LiNbO_3 (YXl)/163° sur quartz (YXlt)/32°/45°) et l'effet d'une épaisseur de cuivre (en μm) en présence d'eau.	75
2.36	Représentation des cinq modes choisis pour le calcul des sensibilités gravimétriques d'un HBAR LiNbO_3 (YXl)/163° sur quartz (YXlt)/34°/45° sur ces résonances. (a) Distribution spectrale considérée pour l'analyse. (b) Évolution de la sensibilité gravimétrique pour les cinq modes en fonction de l'épaisseur déposée et de la température.	77
2.37	Évolution des fréquences de résonance en fonction de la température pour différentes épaisseurs de cuivre déposées.	77
2.38	Évolution de la fréquence de chaque résonance en fonction de l'épaisseur de cuivre déposée pour différentes températures.	78
3.1	Schéma général du principe de la mesure en boucle ouverte utilisant un microcontrôleur, deux synthétiseurs de fréquence (DDS), deux atténuateurs programmables à l'aide d'entrées et sorties numérique GPIO – General-Purpose Input/Output – et deux démodulateurs I/Q.	83
3.2	Amplitude (haut) et phase (bas) de la fonction de transfert (paramètre S_{21}) d'un dispositif SAW obtenus par balayage en fréquence grâce à l'électronique de la fig 3.1 (une voie).	85
3.3	Principe de base du synthétiseur de fréquence AD9954.	87
3.4	Spectre du signal d'émission générée par le synthétiseur de fréquence en sortie du transformateur RF. Deux fréquences programmées sont représentées, 125 MHz (a) et 150 MHz (b), représentées par le marqueur M1. Le marqueur M2 correspond à la fréquence de cadencement de 400 MHz (D3) moins la fréquence émise dont les valeurs sont 275 MHz (a) et 250 MHz (b). Le marqueur D4 correspond à la fréquence de cadencement additionnée de la fréquence émise, 525 MHz (a) et 550 MHz (b).	90
3.5	Spectre du signal RF issu du synthétiseur de fréquence, de 0 à 2 GHz (a) et de 10 à 600 MHz après filtrage passe-bas du troisième ordre (b). La fréquence programmée est de 125 MHz pour les deux figures.	90

3.6	Paramètre S_{21} en transmission d'une ligne à retard à base d'ondes élastiques de surface fonctionnant aux alentours de 125 MHz. (a) spectre large bande de 10 à 600 MHz et (b) zoom sur la bande opératoire de 100 à 150 MHz.	91
3.7	Mesure de la fréquence du signal fourni par le synthétiseur de fréquence en sortie du filtre du troisième ordre. La fréquence est programmée au voisinage de 125 MHz.	92
3.8	Variance d'Allan effectuée sur la mesure de fréquence émise par notre source de fréquence programmée à 125 MHz.	92
3.9	Fonction de transfert d'une ligne à retard à base d'ondes élastiques de surface fonctionnant au voisinage de 125 MHz. Amplitude (a) et zoom sur la phase (b) au voisinage de l'amplitude maximale de S_{21}	93
3.10	Bruit de phase de la source d'excitation des capteurs pour une fréquence d'émission de 125 MHz.	94
3.11	Schéma de principe du démodulateur I/Q.	95
3.12	Schéma de principe du démodulateur I/Q – AD8302.	96
3.13	Mesure de l'amplitude en utilisant le démodulateur I/Q lors d'un balayage en fréquence, pour des atténuations de 33 et 27dB.	99
3.14	Résultat de la différence des valeurs des amplitudes mesurées pour des atténuations de 33 et 27 dB.	99
3.15	Bilan de liaison de notre système pour l'utilisation du démodulateur I/Q.	100
3.16	Évolution de la phase de la fonction de transfert d'une ligne à retard à ondes élastiques de surface pour une fréquence allant de 115 à 135 MHz	101
3.17	Fonction de transfert d'une ligne à retard à base d'ondes élastiques de surface réalisée avec notre électronique pour définir le rapport de conversion de la mesure de phase. (a) avant conversion et (b) avec valeur de phase convertie.	102
3.18	Illustration de la mesure d'une variation de phase pour différentes amplitudes (a) et zoom sur une seule amplitude (b).	103
3.19	Comparaison entre la consigne en phase (a) et la phase mesurée (b).	104
3.20	Schéma de principe du contrôleur de gain automatique.	106
3.21	Bilan de liaison de notre système pour l'utilisation du contrôle de gain automatique et du déphaseur.	108
3.22	Fonction de transfert, amplitude (a) et phase (b), d'une ligne à retard à base d'ondes élastiques de surface réalisés avec notre électronique pour une fréquence comprise entre 300 et 500 MHz.	110

3.23	Bruit de phase obtenue avec le même synthétiseur de fréquence avec PPL (rouge) et sans (bleu).	111
4.1	Description des étapes de fabrication d'un HBAR en LiNbO_3 sur quartz, avec le dépôt des couches de collage (a), le collage (b), le rodage polissage du LiNbO_3 (c) et la définition des électrodes (d). . .	116
4.2	Caractérisation de l'assemblage de deux wafers avec défauts (a) et sans défaut (b).	117
4.3	Photo représentant les connexions électriques réalisées par des pointes RF pour la mesure d'un HBAR (nitrure d'aluminium sur silicium). .	121
4.4	Réponse électrique en réflexion d'un résonateur HBAR en nitrure d'aluminium sur silicium entre 1 et 3 GHz, amplitude (a) et phase (b).	121
4.5	Dispositif testé composé des HBARS a, b, c et d.	124
4.6	Évolution de la sensibilité gravimétrique d'un résonateur HBAR de type (b) en fonction de la fréquence de résonance pour différents dépôt de cuivre chacun d'une épaisseur de 200 nm.	125
4.7	Évolution de la sensibilité gravimétrique pour différents dépôts en fonction de la fréquence de travail. De gauche à droite, HBAR de type a, c et d.	126
4.8	Évolution de la sensibilité gravimétrique simulée pour un HBAR en AlN sur Si en fonction de la fréquence et pour différentes épaisseurs de cuivre.	126
4.9	Maximum de la sensibilité gravimétrique mesuré pour le HBAR de structure de type a et b, représentés pour sept dispositifs et différents dépôts.	127
4.10	Maximum de la sensibilité gravimétrique mesuré pour le HBAR de type c et d, représentés pour sept dispositifs et différents dépôts. . . .	127
4.11	Évolution de la sensibilité gravimétrique pour le premier dépôt en fonction des différents dispositifs pour quatre types de structure. . . .	128
4.12	Caractérisation en amplitude de la réponse S_{11} d'un résonateur HBAR en niobate de lithium sur un substrat de quartz.	129
4.13	Réponse électrique en réflexion pour une plage de fréquence de 280 à 310 MHz (a) et pour une fréquence de résonance de 306,6 MHz (b), pour différentes épaisseurs de cuivre déposées (en nm) à la surface sensible du résonateur HBAR.	130
4.14	Sensibilité gravimétrique avec fréquence de travail fixe (a) et fréquence de travail modifiée à chaque dépôt (b).	130

- 4.15 Réponse électrique en réflexion pour une plage de fréquence de 410 à 440 MHz (a) et pour une fréquence de résonance de 436 MHz (b), pour différentes épaisseurs de cuivre déposées à la surface sensible du résonateur HBAR. 131
- 4.16 Sensibilité gravimétrique avec fréquence de travail fixe (a) et fréquence de travail modifiée à chaque dépôt (b) pour une plage de fréquence de 410 à 440 MHz. 132
- 4.17 Réponse électrique en réflexion pour une plage de fréquence de 670 à 700 MHz (a) et pour une fréquence de résonance de 688 MHz (b), pour différentes épaisseurs de cuivre déposées à la surface sensible du résonateur HBAR. 133
- 4.18 Sensibilité gravimétrique avec fréquence de travail fixe (a) et fréquence de travail modifiée à chaque dépôt (b) pour une plage de fréquence de 670 à 700 MHz. 133
- 4.19 Réponse électrique en réflexion pour une plage de fréquence de 800 à 830 MHz (a) et pour une fréquence de résonance de 823 MHz (b), pour différentes épaisseurs de cuivre déposées à la surface sensible du résonateur HBAR. 134
- 4.20 Sensibilité gravimétrique avec fréquence de travail fixe (a) et fréquence de travail modifiée à chaque dépôt (b) pour une plage de fréquence de 800 à 830 MHz. 135
- 4.21 Sensibilités gravimétriques calculées (simulation) et mesurées (expériences) en fonction de l'épaisseur de cuivre pour deux gammes de fréquence, (a) 280 – 310 MHz et (b) 800 – 830 MHz. 135
- 4.22 Photo représentant l'étape de conditionnement des résonateurs avec les connexions électriques par soudure thermo-mécanique (a) et l'accès à la face arrière des résonateurs (b). 137
- 4.23 schéma (a) et photo (b) des électrodes utilisées pour l'électrodéposition pour réaliser le dépôt de cuivre par électrolyse. 138
- 4.24 Courant mesuré lors d'une électrodéposition de cuivre. Lorsque le courant est négatif, le cuivre se dépose. Le cuivre s'enlève de la surface lorsque que le courant est positif. 139
- 4.25 Réponses électriques en transmission d'un résonateur HBAR pour deux plages de fréquences (315 - 335 MHz – a et 490 - 510 MHz – b). Ces deux plages sont analysées pendant le dépôt électrochimique. . . 140

4.26	Phase de la réponse électrique en transmission d'un résonateur HBAR pour deux plages de fréquence (315 - 335 MHz – a et 490 - 510 MHz – b). En rouge la zone linéaire de la phase utilisée pour effectuer la conversion de la valeur de phase enregistrée en une variation de fréquence. En vert, les fréquences sondées.	141
4.27	Variation relative de fréquences pour deux plages de fréquence (315 - 335 MHz – a et 490 - 510 MHz – b) au cours de la réaction électrochimique.	142
4.28	Réponse électrique en transmission acquise par l'électronique embarquée d'un capteur à base d'ondes élastiques de surface, phase (a) et amplitude (b) en fonction de la fréquence d'excitation. En rouge, la fréquence de fonctionnement et en vert la zone utilisée pour la conversion phase → fréquence.	143
4.29	(a) Évolution du courant de réaction électrochimique en bleu et en rouge les bornes utilisées pour effectuer la somme du courant (4.2). (b) Variation de fréquence en bleu au cours du dépôt de cuivre. Les bornes supérieures (rouge) et inférieures (vert) sont utilisées pour le calcul du décalage en fréquence (4.3)	144
4.30	Réponse électrique large bande (a) en phase (haut) et en amplitude (bas) ainsi qu'en bande étroite (b – en phase seulement) d'un HBAR mesuré avec l'électronique embarquée pour le choix de la fréquence sondée lors de l'électrodéposition. En vert la zone utilisée pour la conversion des données de phase en fréquence et en rouge la fréquence à laquelle le dispositif est sondé.	146
4.31	(a) analyse des mesures effectuées avec le résonateur HBAR (masses déposées). (b) sensibilité gravimétrique mesurée (b) en fonction de la série de mesure (abscisses) et en fonction du dépôt (ordonnées). . . .	146
4.32	Comparaison des sensibilités gravimétriques calculées avec l'outil de simulation <code>sensibilite</code> et mesurées par électrochimie.	147
4.33	Caractérisation électrique d'un même HBAR pour deux gammes de fréquence obtenues avec l'électronique embarquée (a) de 70 à 190 MHz et (b) de 250 à 550 MHz.	148
4.34	Variations relatives de fréquences obtenue lors d'une série d'électrodéposition pour la gamme allant de 70 à 190 MHz (a) et pour la gamme allant de 250 à 550 MHz.	148
5.1	Photo représentant la ligne à retard à ondes élastiques de surface utilisée comme jauge Pirani pour le projet PASCAL.	153

- 5.2 Réponse électrique en transmission réalisée avec l'électronique embarquée d'une ligne à retard à ondes élastiques de surface utilisée lors du projet PASCAL. 153
- 5.3 Variation de la valeur de la phase de la ligne à retard suite à une variation du courant traversant la thermistance. Mesure réalisée avec l'électronique embarquée. 154
- 5.4 Photo représentant le conditionnement des lignes à retard sur circuit imprimé (a et b). Variation de phase des deux lignes à retard conditionnées (c et d) lors de la chauffe d'une seule d'entre elles pour les deux configurations de conditionnement. En noir la phase du capteur servant de référence et en bleu la variation de phase de la puce chauffée. 155
- 5.5 Schéma représentant le montage des expériences réalisées au sein de LMI. 158
- 5.6 Variations relatives de fréquence pour un HBAR et une ligne à retard pendant les phases d'adsorption et de désorption d'acétone. (a) comparaison entre les dynamiques de mesure, (b) comparaison de la dynamique de mesure de deux modes du HBAR. 159
- 5.7 Variations relatives de fréquence du même résonateur HBAR sondé à deux fréquences différentes (120 et 430 MHz). 159
- 5.8 Variation relative de fréquence d'une ligne à retard à base de SAW et d'un résonateur HBAR, tous deux sondés à des fréquence de 120 MHz. 160
- 5.9 Réponse électrique en transmission des deux lignes à retard à base d'ondes élastiques de surface (ondes de Love) pour les essais. La phase est représentée en rouge, en bleu l'amplitude et en vert, la zone de travail. La réponse de la ligne à retard de référence est en haut et en bas la ligne à retard fonctionnalisée. 161
- 5.10 Variations de fréquence de deux lignes à retard à base d'ondes élastiques de surface lors du premier test de détection d'explosif (TNT) (a). Première expérience avec la réponse du dispositif fonctionnalisé en haut et la référence en bas, (b) seconde expérience avec les mêmes dispositifs fonctionnalisé (haut) et de référence (bas). 162
- 5.11 Réponse électrique en transmission des deux résonateurs HBAR utilisés pour les essais. En rouge, la phase, en bleu l'amplitude et en vert, la zone de travail. (a) la référence et (b) la ligne à retard fonctionnalisée. 163
- 5.12 Variation de fréquence de quatre résonateurs HBAR fonctionnalisés avec un polymère calixarène C_6C_4 (a), C_6C_6 (b), sans couche sélective (c) et un calixarènes non classifier (d). 164

5.13	Différence entre la variation relative de fréquence de la référence et de la mesure lors de l'exposition des capteurs aux explosifs 5.12 (a et c).	164
5.14	Schéma représentant le principe de fonctionnement de la carte fille permettant de sonder 8 capteurs monomodes.	166
5.15	Schéma simplifié du système final développé au cours du projet LOVEFOOD.	170
5.16	Réponse électrique d'une ligne à retard utilisée pour le projet LOVEFOOD.	171
5.17	Évolution de la phase et de l'amplitude de la réponse électrique d'une ligne à retard au cours d'une expérience de sensibilité à la viscosité (a) et zoom sur ces mêmes valeurs pour la détermination de l'écart-type de la mesure (b).	172
5.18	Réponse électrique en transmission d'une ligne à retard (a) avant l'adaptation du puissance des signaux et (b) après adaptation.	173

Liste des tableaux

1.1	Tableau répertoriant la sensibilité gravimétrique de différents dispositifs à plasmons de surface ou ondes élastiques, ainsi que la fréquence de fonctionnement et les différents avantages et inconvénients des méthodes ainsi que les limites de détection.	32
2.1	Tableau répertoriant une liste non exhaustive de matériaux piézoélectriques et leurs différentes caractéristiques.	40
2.2	Caractéristiques physiques (masse volumique, module d'Young, impédance acoustique et vitesse de l'onde élastique) pour les matériaux utilisés lors de nos simulations.	50
2.3	Caractéristiques physiques (masse volumique, module d'Young, impédance acoustique et vitesse de l'onde élastique) de matériaux pour lesquels les impédances acoustiques sont inférieures à celle du silicium. Nous rassemblons également les maxima de sensibilité gravimétrique obtenus avec ces différents matériaux.	51
2.4	Tableau répertoriant les différentes masses volumiques utilisées lors des simulations numériques.	52
2.5	Épaisseurs de couche de silice pour l'amélioration de la sensibilité gravimétrique avec les fréquences avant et après dépôt.	57
2.6	Sensibilités gravimétriques calculées pour une couche de cuivre de 3 nm, pour différentes épaisseurs de substrat (quartz).	60
2.7	Fréquence de résonance et numéro de résonance associé.	66
2.8	Sensibilités gravimétriques calculées pour différentes largeurs d'électrode.	70
2.9	Fréquence de résonance et numéro de résonance associé – LiNbO ₃ (YXl)/163° sur quartz (YXlt)/32°/45°.	76
2.10	Coefficients moyens de température en fréquence pour chaque mode analysé.	78

3.1	Tableau répertoriant la différence de signal de sortie du démodulateur I/Q pour une différence d'atténuation de 6 dB pour différentes fréquences.	98
3.2	Tableau répertoriant la mesure de deux atténuations (27 et 33 dB) réalisée par notre électronique pour différentes fréquences.	100
3.3	Tableau répertoriant la stabilité de la mesure de phase à deux amplitudes différentes (26 et 32 dB) à fréquences fixes (100, 110, 125 et 150 MHz).	103
3.4	Tableau répertoriant la mesure d'amplitude pour une atténuation de 32 et 26 avec le contrôleur de gain automatique.	107
3.5	Tableau répertoriant la mesure d'amplitude pour une atténuation de 32 et 26 avec le contrôleur de gain automatique.	109
3.6	Tableau répertoriant les variances d'Allan à 1 s et 1 heure pour les signaux à 125, 300, 400 et 500 MHz.	110
4.1	Table répertoriant les différentes étapes technologiques pour la fabrication des HBAR à base d'AlN sur silicium par l'EPFL.	115
4.2	Tableau répertoriant les valeurs de sensibilité gravimétrique calculées à différentes fréquences pour un même résonateur HBAR de type c.	125
4.3	Tableau répertoriant les écarts-types sur la mesure du maximum de la sensibilité pour différentes structures d'électrodes (a, b, c et d – figure 4.5) pour un résonateur HBAR à base d'AlN sur Si.	128
4.4	Tableau regroupant les sensibilités gravimétriques moyennes mesurées pour 5 fréquences dans chaque gamme de mesure réalisée avec l'analyseur de réseau pour un résonateur HBAR à base de LiNbO ₃ sur quartz.	142
4.5	Sensibilité gravimétrique mesurée par électrochimie en utilisant l'électronique embarquée d'un même HBAR (LiNbO ₃ /quartz) pour deux gammes de fréquence.	149
5.1	valeurs brutes, en degrés et en dB de la mesure de phase et d'amplitude de la réponse électrique lors du passage de l'eau à la solution de glycérol. Ces mesure sont réalisées pour la gamme standard (gain0) et pour trois gains de l'étage faible bruit (gain1,2 et 3).	173
B.1	Sensibilités gravimétriques calculées pour une couche de cuivre de 3 nm, pour différentes épaisseurs de substrat (quartz) avec eau.	181

Bibliographie

- [1] *Environmental quality – design, installation and utilization of fixed-fenceline sample collection and monitoring systems*. U.S. Army Corps of Engineers, 1997.
- [2] J.-B. SANCHEZ, F. BERGER, W. DANIAU, P. BLIND, M. FROMM et M.-H. NADAL : Development of a gas detection micro-device for hydrogen fluoride vapours. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 113(2):1017–1024, 2006.
- [3] J.-B. SANCHEZ, F. BERGER, M. FROMM et M.-H. NADAL : A selective gas detection micro-device for monitoring the volatile organic compounds pollution. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 119:227–233, 2006.
- [4] B.B. HAAB, M.J. DUNHAM, P.O. BROWN *et al.* : Protein microarrays for highly parallel detection and quantitation of specific proteins and antibodies in complex solutions. *Genome Biol*, 2(2):1–13, 2001.
- [5] B.T. HOUSEMAN et M. MRKSICH : Carbohydrate arrays for the evaluation of protein binding and enzymatic modification. *Chemistry & biology*, 9(4):443–454, 2002.
- [6] D. A SKOOG, D.M. WEST et F.J. HOLLER : *Fundamentals of analytical chemistry*. 1988.
- [7] S. MITRA : *Sample preparation techniques in analytical chemistry*, volume 237. Wiley. com, 2004.
- [8] Site officiel du projet européen lovefood. <http://love-food-project.eu/doku.php>.
- [9] L.C. CLARK et C. LYONS : Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 102(1): 29–45, 2006.
- [10] C. LU et A.W. CZANDERNA : Applications of piezoelectric quartz crystal microbalances. *Elsevier Science Publishers, 1984*, 7(1):393, 1984.
- [11] R. KARLSSON : Spr for molecular interaction analysis : a review of emerging application areas. *Journal of Molecular Recognition*, 17(3):151–161, 2004.

- [12] K. VERHAEGEN, J. SIMAELS, W.V. DRIESSCHE, K. BAERT, W. SANSEN, B. PUERS, L. HERMANS et R. MERTENS : A biomedical microphysiometer. *Biomedical microdevices*, 2(2):93–98, 1999.
- [13] D.R. THÉVENOT, K. TOTH, R.A. DURST et G.S. WILSON : Electrochemical biosensors recommended definitions and classification. *Biosensors and Bioelectronics*, 16(1):121–131, 2001.
- [14] S. ZHANG, G. WRIGHT et Y. YANG : Materials and techniques for electrochemical biosensor design and construction. *Biosensors and Bioelectronics*, 15(5):273–282, 2000.
- [15] P.B. LUPPA, L.J. SOKOLL et W.C. CHAN : Immunosensors — principles and applications to clinical chemistry. *Clinica Chimica Acta*, 314(1):1–26, 2001.
- [16] O.O. SOLDATKIN, I.S. KUCHERENKO, V.M. PYESHKOVA, A.L. KUKLA, N. JAFFREZIC-RENAULT, A.V. EL'SKAYA, S.V. DZYADEVYCH et A.P. SOLDATKIN : Novel conductometric biosensor based on three-enzyme system for selective determination of heavy metal ions. *Bioelectrochemistry*, 83(1):25–30, 2012.
- [17] A. HELLER : Amperometric biosensors. *Current opinion in biotechnology*, 7(1):50–54, 1996.
- [18] J. JANATA : *Principles of chemical sensors*. Springer, 2009.
- [19] R.P. BUCK et E. LINDNER : Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes. *Pure Appl. Chem*, 66(12):2527–2536, 1994.
- [20] P. BERGVELD : Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements. *Biomedical Engineering, IEEE Transactions on*, 17(1):70–71, 1970.
- [21] A.K. COVINGTON : Terminology and conventions for microelectronic ion-selective field effect transistor devices in electrochemistry. *Pure Appl. Chem*, 66(3):565–569, 1994.
- [22] U. WILLER, M. SARAJI, A. KHORSANDI, P. GEISER et W. SCHADE : Near-and mid-infrared laser monitoring of industrial processes, environment and security applications. *Optics and lasers in engineering*, 44(7):699–710, 2006.
- [23] O.M. PRIMERA-PEDROZO, Y.M. SOTO-FELICIANO, L.C. PACHECO-LONDOÑO et S.P. HERNÁNDEZ-RIVERA : High explosives mixtures detection using fiber optics coupled : Grazing angle probe/fourier transform reflection absorption infrared spectroscopy. *Sensing and Imaging : An International Journal*, 9(3):27–40, 2008.

- [24] D.S. MOORE : Recent advances in trace explosives detection instrumentation. *Sensing and Imaging : An International Journal*, 8(1):9–38, 2007.
- [25] J. HOMOLA, Sinclair S.Y. et G. GAUGLITZ : Surface plasmon resonance sensors : review. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 54(1):3–15, 1999.
- [26] E KRETSCHMANN : Decay of non radiative surface plasmons into light on rough silver films. comparison of experimental and theoretical results. *Optics Communications*, 6(2):185–187, 1972.
- [27] A. OTTO : Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 216(4):398–410, 1968.
- [28] K. ŞENDUR, C. PENG et W. CHALLENGER : Near-field radiation from a ridge waveguide transducer in the vicinity of a solid immersion lens. *Physical Review Letters*, 94(4):43901, 2005.
- [29] C. NYLANDER, B. LIEDBERG et T. LIND : Gas detection by means of surface plasmon resonance. *Sensors and Actuators*, 3(1):79–88, 1983.
- [30] E. KRETSCHMANN et H. RAETHER : Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light (surface plasma waves excitation by light and decay into photons applied to nonradiative modes). *Zeitschrift Fuer Naturforschung, Teil A*, 23(1):2135, 1968.
- [31] M. TAULÉS et J. COMAS : Overview of molecular interactions using biacore. *Capítol del llibre : Handbook of instrumental techniques for materials, chemical and biosciences research, Centres Científics i Tecnològics. Universitat de Barcelona, Barcelona, 2012. Part III. Biosciences technologies (BT), BT. 10, 10 p.*, 2012.
- [32] Site internet du constructeur biacore. <http://www.biacore.com/lifesciences/index.html>.
- [33] Y. TAGUCHI, E. TAKANO et T. TAKEUCHI : Spr sensing of bisphenol a using molecularly imprinted nanoparticles immobilized on slab optical waveguide with consecutive parallel au and ag deposition bands coexistent with bisphenol a-immobilized au nanoparticles. *Langmuir*, 28(17):7083–7088, 2012.
- [34] Site internet de reichert technologies. <http://www.reichert.com/>.
- [35] W HICKEL et W KNOLL : Surface plasmon microscopic imaging of ultrathin metal coatings. *Acta Metallurgica*, 37(8):2141–2144, 1989.
- [36] S. REBE RAZ, M.G.E.G. BREMER, M. GIESBERS et W. NORDE : Development of a biosensor microarray towards food screening, using imaging surface plasmon resonance. *Biosensors and Bioelectronics*, 24(4):552–557, 2008.

- [37] J. CURIE et P. CURIE : Contractions et dilatations produites par des tensions électriques dans les cristaux hémihédres à faces inclinées. *CR Acad. Sci*, 93(1): 1137–1140, 1881.
- [38] M.V. VOINOVA, M. JONSON et B. KASEMO : ‘missing mass’ effect in biosensor’s qcm applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 17(10):835–841, 2002.
- [39] G. SAUERBREY : Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 155(2):206–222, 1959.
- [40] E. DIEULESAINT et D. ROYER : *Elastic waves in solids I : free and guided propagation*. Masson, 1996.
- [41] C.E. REED, K.K. KANAZAWA et J.H. KAUFMAN : Physical description of a viscoelastically loaded at-cut quartz resonator. *Journal of Applied Physics*, 68(5):1993–2001, 1990.
- [42] D. JOHANNSMANN, K. MATHAUER, G. WEGNER et W. KNOLL : Viscoelastic properties of thin films probed with a quartz-crystal resonator. *Physical Review B*, 46(12):7808, 1992.
- [43] E. BENES : Improved quartz crystal microbalance technique. *Journal of applied physics*, 56(3):608–626, 1984.
- [44] Site officiel de la société xeco. <http://www.xeco.net>.
- [45] T. ABE et Y. ITASAKA : A fabrication method of high-Q quartz crystal resonator using double-layered etching mask for DRIE. *Sensors and Actuators A : Physical*, 188(1):503–506, 2012.
- [46] M.J. VELLEKOOP : Acoustic wave sensors and their technology. *Ultrasonics*, 36(1):7–14, 1998.
- [47] R.M. WHITE et F.W. VOLTMER : Direct piezoelectric coupling to surface elastic waves. *Applied Physics Letters*, 7(12):314–316, 1965.
- [48] G. SCHOLL, F. SCHMIDT et U. WOLFF : Surface acoustic wave devices for sensor applications. *Physica Status Solidi (a)*, 185(1):47–58, 2001.
- [49] T. USHIROKU et H. IEKI : Surface acoustic wave filter, décembre 2 1997. US Patent 5,694,096.
- [50] L.A. COLDREN et R.L. ROSENBERG : Surface-acoustic-wave resonator filters. *Proceedings of the IEEE*, 67(1):147–158, 1979.
- [51] K.A. INGEBRIGTSEN : Surface waves in piezoelectrics. *Journal of Applied Physics*, 40(7):2681–2686, 1969.

- [52] D. P. MORGAN : *Surface acoustic wave filters : With applications to electronic communications and signal processing*. Academic Press, 2007.
- [53] C. CAMPBELL : *Surface acoustic wave devices and their signal processing applications*, volume 70277. Academic Press San Diego, 1989.
- [54] Fulvio ANANASSO : Review of saw devices and their signal processing applications in space communications. *International journal of satellite communications*, 7(4):235–261, 2006.
- [55] S.A. THAU et J.W. DALLY : Subsurface characteristics of the rayleigh wave. *International Journal of Engineering Science*, 7(1):37–44, 1969.
- [56] H. KANAMORI et D.L. ANDERSON : Importance of physical dispersion in surface wave and free oscillation problems : Review. *Rev. Geophys. Space Phys*, 15(105), 1977.
- [57] Laurent A FRANCIS : *Thin film acoustic waveguides and resonators for gravimetric sensing applications in liquid*. Thèse de doctorat, Université catholique de Louvain, 2006.
- [58] G. KOVACS et A. VENEMA : Theoretical comparison of sensitivities of acoustic shear wave modes for (bio) chemical sensing in liquids. *Applied physics letters*, 61(6):639–641, 1992.
- [59] S. KRISHNAMOORTHY et A.A. ILIADIS : Properties of high sensitivity ZnO surface acoustic wave sensors on SiO₂,(100) Si substrates. *Solid-State Electronics*, 52(11):1710–1716, 2008.
- [60] K.M. LAKIN et J.S. WANG : Acoustic bulk wave composite resonators. *Applied Physics Letters*, 38(3):125–127, 1981.
- [61] K.M. LAKIN : Thin film resonator technology. *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on*, 52(5):707–716, 2005.
- [62] D.R. CURRAN : Composite resonator, septembre 10 1968. US Patent 3,401,275.
- [63] G. WINGQVIST, V. YANTCHEV et I. KATARDJIEV : Mass sensitivity of multilayer thin film resonant BAW sensors. *Sensors and Actuators A : Physical*, 148(1):88–95, 2008.
- [64] L. GARCÍA-GANCEDO, J. PEDRÓS, X.B. ZHAO, G.M. ASHLEY, A.J. FLEWITT, W.I. MILNE, C.J.B. FORD, J.R. LU et J.K. LUO : Dual-mode thin film bulk acoustic wave resonators for parallel sensing of temperature and mass loading. *Biosensors and Bioelectronics*, 38(1):369–374, 2012.
- [65] C.-M. LIN, T.-T. YEN, V. V. FELMETSGER, M. A. HOPCROFT, J. H. KUYPERS et A. P. PISANO : Thermally compensated aluminum nitride lamb wave resona-

- tors for high temperature applications. *Applied Physics Letters*, 97(8):083501–083501, 2010.
- [66] R.A. MOORE, J.T. HAYNES et B.R. MCAVOY : High overtone bulk resonator stabilized microwave sources. *In 1981 Ultrasonics Symposium*, pages 414–424. IEEE, 1981.
- [67] D.S. BAILEY, M.M. DRISCOLL, R.A. JELEN et B.R. MCAVOY : Frequency stability of high-overtone bulk-acoustic resonators. *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on*, 39(6):780–784, 1992.
- [68] S.P. CALDWELL, M.M. DRISCOLL, S.D. STANSBERRY, D.S. BAILEY et H.L. SALVO : High-overtone, bulk acoustic resonator frequency stability improvements. *In Frequency Control Symposium, 1993. 47th., Proceedings of the 1993 IEEE International*, pages 744–748. IEEE, 1993.
- [69] K.M. LAKIN, G.R. KLINE et K.T. MCCARRON : High-q microwave acoustic resonators and filters. *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on*, 41(12):2139–2146, 1993.
- [70] D. GACHON, T. BARON, G. MARTIN, E. LEBRASSEUR, E. COURJON, F. BASSIGNOT et S. BALLANDRAS : Laterally coupled narrow-band high overtone bulk wave filters using thinned single crystal lithium niobate layers. *In Frequency Control and the European Frequency and Time Forum (FCS), 2011 Joint Conference of the IEEE International*, pages 1–5. IEEE, 2011.
- [71] A. ARTIEDA et P. MURALT : 3.4 ghz composite thin film bulk acoustic wave resonator for miniaturized atomic clocks. *Applied Physics Letters*, 98(26):262902–262902, 2011.
- [72] G.D. MANSFELD : Theory of high overtone bulk acoustic wave resonator as a gas sensor. *In Microwaves, Radar and Wireless Communications. 2000. MIKON-2000. 13th International Conference on*, pages 469–472. IEEE, 2000.
- [73] J.M. FRIEDT, L. FRANCIS, K.H. CHOI, F. FREDERIX et A. CAMPITELLI : Combined atomic force microscope and acoustic wave devices : Application to electrodeposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 21(4):1500–1505, 2003.
- [74] E. GIZELI et C. R. LOWE : *Biomolecular sensors*. CRC Press, 2004.
- [75] V. C. AYALA : *Implementation of Microacoustic Devices for Biosensing Applications*. Thèse de doctorat, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2011.
- [76] Roland SALUT : *ETUDE DES MOYENS DE LITHOGRAPHIE HAUTE RESOLUTION POUR LA FABRICATION DE RESONATEURS A ONDES*

ELASTIQUES DE SURFACE : APPLICATION AUX SOURCES EMBARQUEES. Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, 2011.

- [77] H. OGI, H. NAGA, Y. FUKUNISHI, M. HIRAO et M. NISHIYAMA : 170-mhz electrodeless quartz crystal microbalance biosensor : Capability and limitation of higher frequency measurement. *Analytical chemistry*, 81(19):8068–8073, 2009.
- [78] Y. MONTAGUT, J. V. GARCÍA, Y. JIMÉNEZ, C. MARCH, Á. MONTOYA et A. ARNAU : Validation of a phase-mass characterization concept and interface for acoustic biosensors. *Sensors*, 11(5):4702–4720, 2011.
- [79] R. C. RUBY et W. PANG : Hbar oscillator and method of manufacture, mars 24 2009. US Patent 7,508,286.
- [80] J. MASSON : *Etude de capteurs résonnants acoustiques interrogeables à distance à base de films minces micro-usinés sur silicium*. Thèse de doctorat, Université de Franche Comté, 2007.
- [81] PK TANG et WA SIRIGNANO : Theory of a generalized helmholtz resonator. *Journal of Sound and Vibration*, 26(2):247–262, 1973.
- [82] S. IVANOV, I. KOTELYANSKY, G. MANSFELD et V. VERETIN : Bulk acoustic wave high overtone resonator. *Le Journal de Physique Colloques*, 51(C2):599–601, 1990.
- [83] D GACHON, E COURJON, G MARTIN, L GAUTHIER-MANUEL, J-C JEANNOT, W DANIAU et S BALLANDRAS : Fabrication of high frequency bulk acoustic wave resonator using thinned single-crystal lithium niobate layers. *Ferroelectrics*, 362(1):30–40, 2008.
- [84] T. BARON, E. LEBRASSEUR, J.-P. ROMAND, S. ALZUAGA, S. QUESTE, G. MARTIN, D. GACHON, T. LAROCHE, S. BALLANDRAS et J. MASSON : Temperature compensated radio-frequency harmonic bulk acoustic resonators pressure sensors. *In Ultrasonics Symposium (IUS), 2010 IEEE*, pages 2040–2043. IEEE, 2010.
- [85] T. BARON, G. MARTIN, E. LEBRASSEUR, B. FRANÇOIS, S. BALLANDRAS, P.-P. LASAGNE, A. REINHARDT, L. CHOMELOUX, D. GACHON et J.-M. LESAGE : Rf oscillators stabilized by temperature compensated hbars based on linbo< inf> 3</inf>/quartz combination. *In Frequency Control and the European Frequency and Time Forum (FCS), 2011 Joint Conference of the IEEE International*, pages 1–4. IEEE, 2011.
- [86] D. GACHON, E. COURJON, J. MASSON, V. PETRINI, J.-Y. RAUCH et S. BALLANDRAS : P1h-1 linbo3-linbo3 high overtone bulk acoustic resonator exhibi-

- ting high qf product. *In Ultrasonics Symposium, 2007. IEEE*, pages 1417–1420. IEEE, 2007.
- [87] J. MASSON, G MARTIN, R BOUDOT, Y GRUSON, S BALLANDRAS, A ARTIEDA, P MURALT, B BELGACEM et L CHOMMELOUX : 7f-3 fabrication of high stability oscillators using AlN/Si high overtone bulk acoustic resonators. *In Ultrasonics Symposium, 2007. IEEE*, pages 628–631. IEEE, 2007.
- [88] A. REINHARDT : *Simulation, conception et réalisation de filtres à ondes de volume dans des couches minces piézoélectriques*. Thèse de doctorat, 2005.
- [89] Sylvain BALLANDRAS et William STEICHEN : *Composants acoustiques utilisés pour le filtrage-Revue des différentes technologies*. Ed. Techniques Ingénieur.
- [90] Alexandre REINHARDT, Thomas PASTUREAUD, Sylvain BALLANDRAS et Vincent LAUDE : Scattering matrix method for modeling acoustic waves in piezoelectric, fluid, and metallic multilayers. *Journal of applied physics*, 94(10):6923–6931, 2003.
- [91] Sylvain BALLANDRAS, Mikael WILM, William DANIAU, Alexandre REINHARDT, Vincent LAUDE et Raphaël ARMATI : Periodic finite element/boundary element modeling of capacitive micromachined ultrasonic transducers. *Journal of applied physics*, 97(3):034901–034901, 2005.
- [92] W. DANIAU, M. LENCZNER, T. LAROCHE, J. GARCIA, E. CARRY et S. BALLANDRAS : On the convergence of 2d and 3d finite element/boundary element analysis for periodic acoustic waveguides. *In Frequency Control Symposium, 2009 Joint with the 22nd European Frequency and Time forum. IEEE International*, pages 430–434. IEEE, 2009.
- [93] J. GARCIA, T. LAROCHE, W. DANIAU, E. CARRY, G. MARTIN, S. BALLANDRAS et J.-M. FRIEDT : 2-and-3d analysis of temperature effects on periodic transducers using a fea/bem approach. *In Frequency Control Symposium, 2009 Joint with the 22nd European Frequency and Time forum. IEEE International*, pages 424–429. IEEE, 2009.
- [94] S. BALLANDRAS, R. LARDAT, M. WILM, T. PASTUREAUD, A. REINHARDT, N. CHAMPAVERT, W. STEICHEN, W. DANIAU, V. LAUDE, R. ARMATI *et al.* : A mixed finite element/boundary element approach to simulate complex guided elastic wave periodic transducers. *Journal of Applied Physics*, 105(1):014911–014911, 2009.
- [95] S. BALLANDRAS, A. REINHARDT, V. LAUDE, A. SOUFYANE, S. CAMOU, W. DANIAU, T. PASTUREAUD, W. STEICHEN, R. LARDAT et M. others SO-

- LAL : Simulations of surface acoustic wave devices built on stratified media using a mixed finite element/boundary integral formulation. *Journal of applied physics*, 96(12):7731–7741, 2004.
- [96] S.-H. LEE, J.-K. LEE et K. H. YOON : Growth of highly c-axis textured aln films on mo electrodes for film bulk acoustic wave resonators. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 21(1):1–5, 2003.
- [97] J.-M. FRIEDT, A. SAINTENOY, T. BARON, E. LEBRASSEUR, S. LAROCHE, T. andBallandras et M. GRISELIN : High-overtone bulk acoustic resonator as passive sensor acting as buried cooperative target interrogated by ground penetrating radar. *In Ultrasonics Symposium, 2013. IEEE*. IEEE, 2013.
- [98] B.G. GOLDBERG : *Digital frequency synthesis demystified : DDS and fractional-N PLLs*. Newnes, 1999.
- [99] D. W. ALLAN et J. A. BARNES : A modified "allan variance" with increased oscillator characterization ability. *In Thirty Fifth Annual Frequency Control Symposium. 1981*, pages 470–475. IEEE, 1981.
- [100] D. W. ALLAN : Should the classical variance be used as a basic measure in standards metrology? *Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on*, 1001(2):646–654, 1987.
- [101] E. RUBIOLA : *Phase noise and frequency stability in oscillators*. The Cambridge RF and microwave engineering series. Cambridge University Press, novembre 2008.
- [102] A. TSORTOS, G. PAPADAKIS, K. MITSAKAKIS, K.A. MELZAK et E. GIZELI : Quantitative determination of size and shape of surface-bound dna using an acoustic wave sensor. *Biophysical journal*, 94(7):2706–2715, 2008.
- [103] M. PORUS, F. CLERC, P. MARONI et M. BORKOVEC : Ion-specific responsiveness of polyamidoamine (PAMAM) dendrimers adsorbed on silica substrates. *Macromolecules*, 45(9):3919–3927, 2012.
- [104] D. WANG, W. TANG, X. WU, X. WANG, G. CHEN, Q. CHEN, N. LI et F. LIU : Highly selective detection of single-nucleotide polymorphisms using a quartz crystal microbalance biosensor based on toehold-mediated strand displacement reaction. *Analytical Chemistry*, 84(1):7008–7014, 2012.
- [105] M-A DUBOIS, Paul MURALT et Victor PLESSKY : Baw resonators based on aluminum nitride thin films. *In Ultrasonics Symposium, 1999. Proceedings. 1999 IEEE*, volume 2, pages 907–910. IEEE, 1999.

- [106] H.R. ANDERSON JR, H.S. SACHDEV et K.G. SACHDEV : Lift-off process., décembre 18 1985. EP Patent 0,164,675.
- [107] J.-B. BRIOT : *Dispositifs Piézoélectrique résonants sur Plaques Minces. Application aux Capteurs*. Thèse de doctorat, 1997.
- [108] L. FRANCIS, J.-M. FRIEDT, R. DE PALMA, P. BERTRAND et A. CAMPITELLI : Influence of electromagnetic interferences on the gravimetric sensitivity of surface acoustic waveguides. *arXiv preprint physics/0307122*, 2003.
- [109] B. CHOU, Y.-M. CHEN, M. OU-YANG et J.-S. SHIE : A sensitive pirani vacuum sensor and the electrothermal spice modelling. *Sensors and Actuators A : Physical*, 53(1):273–277, 1996.
- [110] J. KAUFMANN, M.G. MOSS et T.L. BREWER : Pirani pressure sensor, mai 27 1997. US Patent 5,633,465.
- [111] C.J. ERICKSON, M. VAN ZIJLL, G. DOERMANN et D.S. DURFEE : An ultrahigh stability, low-noise laser current driver with digital control. *Review of Scientific Instruments*, 79(7):073107–073107, 2008.
- [112] F.L. DICKERT et O. SCHUSTER : Supramolecular detection of solvent vapours with calixarenes : mass-sensitive sensors, molecular mechanics and bet studies. *Microchimica Acta*, 119(1-2):55–62, 1995.
- [113] L. GUERRINI, J.V. GARCIA-RAMOS, C. DOMINGO et S. SANCHEZ-CORTES : Functionalization of ag nanoparticles with dithiocarbamate calix [4] arene as an effective supramolecular host for the surface-enhanced raman scattering detection of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Langmuir*, 22(26):10924–10926, 2006.
- [114] U. STAHL, M. RAPP et T. WESSA : Adhesives : a new class of polymer coatings for surface acoustic wave sensors for fast and reliable process control applications. *Analytica chimica acta*, 450(1):27–36, 2001.
- [115] Kazuyoshi SENDA, Yoshichika ARAKAWA, Satoshi ICHIYAMA, Kazumitsu NAKASHIMA, Hideo ITO, Shinji OHSUKA, Kaoru SHIMOKATA, Nobuo KATO et Michio OHTA : Pcr detection of metallo-beta-lactamase gene (bla_{imp}) in gram-negative rods resistant to broad-spectrum beta-lactams. *Journal of clinical microbiology*, 34(12):2909–2913, 1996.
- [116] L. EL FISSI, J.-M. FRIEDT, F. CHÉRIOUX et S. BALLANDRAS : Amine functionalized su-8 layer guiding love mode surface acoustic wave. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 144(1):23–26, 2010.

RÉSONATEUR À ONDES ÉLASTIQUES DE VOLUME À MODES HARMONIQUES ÉLEVÉS (HBARS) POUR MESURES GRAVIMÉTRIQUES : APPLICATION À LA DÉTECTION DE GAZ

Le besoin d'appareils compacts et autonomes dédiés à la détection d'espèces chimiques pour des analyses de terrain est d'actualité dans un contexte international en rapide mutation (agroalimentaire, développement durable, sécurité, etc.). La thèse présentée au sein de ce manuscrit, financée par la Délégation Générale de l'Armement, développe de nouvelles solutions de capteurs résonants à ondes élastiques de volume à modes harmoniques élevés (HBARS) pour la détection de gaz et plus particulièrement de composés explosifs. Ces résonateurs de très haute compacité se composent d'un transducteur reporté ou déposé sur une cavité résonante multimode, produisant un spectre de raies modulant sa propre réponse fréquentielle. De nature dipolaire, ces résonateurs permettent toutefois la mise au point de quadripôles par couplage latéral de modes mis à profit dans nos travaux. L'étude théorique du comportement de résonateurs à base de niobate de lithium aminci et reporté sur quartz ou fondés sur un empilement de nitrure d'aluminium et de silicium a permis de déterminer les propriétés gravimétriques spécifiques de chaque combinaison de matériaux et des modes associés. Des méthodes de calibrage en phase liquide et gazeuse sont proposées pour valider l'analyse théorique et permettre le choix de la structure la mieux adaptée à une configuration expérimentale donnée. Les résultats obtenus, comparés à ceux d'une microbalance à ondes guidées sur quartz, mettent en évidence les forces (compacité, cinétique chimique réduite, nature multi-physique des mesures) et faiblesses (sensibilité gravimétrique imposant des structures d'épaisseur inférieure à 100 μm) de notre solution face à cette référence. Nous avons également développé une électronique de traitement en boucle ouverte des informations issues de nos dispositifs, permettant des modes de détection rapide ou de haute précision (quelques milli-degrés de variation de phase). L'électronique dédiée a pour vocation de fournir la flexibilité nécessaire au suivi de nombreux modes à diverses fréquences fixes et de s'affranchir des temps longs de balayage en fréquence des analyseurs de réseaux généralistes. Une version à 8 voies permet enfin la manipulation de plusieurs capteurs ou l'étude en parallèle des modes de 2 HBARS, donnant ainsi lieu à un système multi-physique efficace associé à des capteurs capables de sonder plusieurs grandeurs dans un volume de très petite dimension (quelques mm^3). La limite de détection est déterminée par le bruit de phase de l'oscillateur local. Le système ainsi réalisé est exploité pour la détection de gaz mais aussi pour le pilotage de grandeurs physiques telles que la température ou la viscosité (milieux aqueux) dans différents contextes expérimentaux.

Mot-clés : Résonateur, HBAR, Sensibilité gravimétrique, Limite de détection, Électronique embarquée, Détection de gaz, Électrodéposition.

HIGH OVERTONE BULK ACOUSTIC WAVE RESONATOR (HBAR) FOR GRAVIMETRIC MEASUREMENTS : APPLICATIONS TO GAS DETECTION

The demand for compact and autonomous systems devoted to field detection of gaseous compounds is still persisting in a rapidly changing international context (food-processing, sustainable development, security, and so on). The thesis reported in this manuscript, supported by the Délégation Générale de l'Armement, develops new resonant sensor solutions based on high overtone bulk acoustic waves (so-called HBARS) for chemical compound detection and more specifically explosive substances. These high compactness resonators are built using a transducer bound or deposited onto a resonant cavity, yielding a comb spectrum modulating its own frequency response. They are used generally as dipoles, but a quadrupole structure allowing for transverse mode coupling has been particularly used for our developments. A theoretical study of the behaviour of these devices based on lithium niobate-on-quartz or aluminum nitride-on-silicon material stack has been achieved to determine the gravimetric properties of these configurations accounting for their mode specificities. Various calibration techniques have been implemented to confirm the theoretical analysis and to define the most appropriate structure for a given application. The produced results have been compared to those of a quartz guided-wave micro-balance to emphasize the strength (compactness, reduced chemical kinetics, multiphysics measurements) and weakness (gravimetric sensitivity requiring device thickness less than 100 μm) of our devices. An embedded signal processing electronics also has been developed to treat the information provided by our sensors, offering fast or accurate (millidegree range) detection protocols. The dedicated electronics aims at providing the flexibility needed to track multiple modes at various fixed frequencies while getting rid of the long sweep time of general purpose network analyzers. A eight-channel version of this system has been set to process several sensor in parallel or to monitor several modes of two HBAR sensors for effective multi-physics measurements in a reduced analysis domain (a few cubic mm). Phase noise is the limiting factor determining the detection limit. The system has been deployed for gas detection as well as for monitoring other physical parameters such as temperature or viscosity under various experimental condition including fluid media.

Key words : Resonator, HBAR, Gravimetric sensitivity, Detection limit, Embedded electronic, Gas detection, Electrodeposition.